



Utilisation de NHC-Boranes pour la synthèse de nanoparticules et l'amorçage de photopolymérisation en émulsion

Frederic Le Quemener

► To cite this version:

Frederic Le Quemener. Utilisation de NHC-Boranes pour la synthèse de nanoparticules et l'amorçage de photopolymérisation en émulsion. Polymères. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1030 . tel-01363490

HAL Id: tel-01363490

<https://theses.hal.science/tel-01363490>

Submitted on 9 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2016

Thèse présentée devant

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE 206

Spécialité Chimie

Soutenue publiquement le 12 Février 2016

pour l'obtention du
DIPLÔME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

par

Frédéric LE QUÉMÉNER

**UTILISATION DE NHC-BORANES POUR LA SYNTHÈSE DE
NANOPARTICULES ET L'AMORÇAGE DE
PHOTOPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION**

Directeur de thèse

Dr. Emmanuel LACÔTE

CNRS

JURY

Pr. Yannick LANDAIS

Université de Bordeaux

Rapporteur

Dr. Abraham CHEMTOB

Université de Haute Alsace

Rapporteur

Dr. Stéphane GASTALDI

Université d'Aix-Marseille

Examineur

Pr. Thierry DELAIR

Université de Lyon

Examineur

Dr. Muriel LANSALOT

CNRS C2P2

Examinatrice

Dr. Elodie BOURGEAT-LAMI

CNRS C2P2

Invitée

Pr. Jacques LALEVÉE

Université de Haute Alsace

Invité

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie
Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C.
VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en
Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges
TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et
Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

A Mamée,

Remerciements

Je tiens à remercier dans un premier temps Bernadette CHARLEUX et Tim McKENNA directeurs successifs du laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) pour leurs accueils et m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans leurs locaux.

Je tiens ensuite à remercier les membres de mon jury pour avoir accepté de juger de la qualité de mes travaux pour obtenir le grade de docteur en chimie de l'Université de Lyon : Yannick LANDAIS de l'Institut des Sciences Moléculaires et professeur de l'Université de Bordeaux,

Abraham CHEMTOB de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse à l'Université de Haute Alsace,

Stéphane GASTALDI de l'Institut de Chimie Radicalaire à l'Université d'Aix-Marseille

Muriel LASALOT du C2P2 à CPE Lyon,

Thierry DELAIR du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymère et professeur de l'Université de Lyon,

Jacques LALEVÉE de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse et professeur de l'Université de Haute Alsace,

Elodie BOURGEAT-LAMI du laboratoire C2P2 à Lyon.

Je tiens également à remercier Emmanuel LACÔTE mon directeur de thèse pour la confiance qu'il a su m'accorder pendant ces trois ans et plus. L'efficacité de ses réponses et sa rapidité déconcertante de réflexion m'auront impressionnées tout au long de cette collaboration.

Un grand merci à Muriel et Elodie pour votre patience, tout le temps que vous avez su m'accorder, les encouragements et le soutien dont vous avez fait preuve sur la fin.

Beaucoup de personnes nous aident au quotidien et participent à la vie du labo, je pense à Pierre-Yves qui m'aura montré beaucoup de petites choses dont mes particules en Cryo-TEM accompagné de discussions plus ou moins sérieuses. Merci aussi à Laurent pour m'avoir fait mes premières images de microscopies en HRTEM. Kaï tu es toujours dispo, tu connais le labo de fond en comble. Ton langage fleuri et ton accueil à mon arrivée m'ont mis de suite à l'aise en plus de ta maîtrise de toutes les techniques utilisées ici tes connaissances œnologiques sont sidérantes et toujours appréciées autour d'un bon verre.

Christine pour l'assistance RMN même si sur la fin mes besoins auront diminué.

Catherine un grand merci à toi toujours présente, motivante et bienveillante auprès des étudiants. Nos nombreuses discussions aux pauses repas font parties intégrantes de cette expérience et de la vie quotidienne du labo.

Emile un passionné passionnant, il nous sera arrivé de peser le pour et le contre sans parfois se mettre d'accord.

Mos tu as été l'un des premiers à m'accueillir ici à Lyon, à me faire sentir bien au labo pour au final m'accueillir dans ton équipe, je t'ai déjà maintes fois remercié dans les couloirs et le fais encore une fois ici. Ton soutien indéfectible, ta capacité de réflexion sur n'importe quel sujet, tes solutions toujours justes et efficaces m'auront été et me sont toujours précieuses.

Hormis les permanents porteurs du laboratoire, la vie quotidienne se fait surtout avec les étudiants et parmi tout ceux avec qui j'ai été amené à travailler pendant ces 3 années beaucoup sont à remercier. En première, Léa tout d'abord pour ton accueil. Beaucoup de temps passé ensemble au labo et en dehors qui nous auront apporté beaucoup de souvenirs.

Nico un bon à la paillasse et pour la bonne bouffe aussi présent dès le départ merci pour ton accueil, les barbecues, les cocktails au cognac.

Anthony l'ultra sportif, les randos de l'improbable où les vitres gèlent même à l'intérieur, doit bien y avoir un chemin par là quand même je suis sûr que ça passe de toute façon. Merci aussi pour m'avoir remis à la course à pied, comme si le vélo ne me suffisait pas.

Un grand merci et bravo pour l'avoir fait vous aussi mais en français à Teresa et Andreia pour votre joie, les rires partagés, les moments plus durs passé ensemble.

Jessica pour m'avoir supporté et encouragé à la fin.

Tout les autres étudiants et post-doc avec qui j'ai pu travailler et partager: Popoff, Stéphane, Iuliia, Audrey, Reine, Delphine, Philipp et Giuliana, Henri (vélo et stroopwafels), David...

Je tiens bien évidemment à remercier aussi les étudiants du LCPP Sam pour les triatlons à la con et la microscopie. Guilhem pour le squash et la musique. Arthur et Laura pour les événements sociaux et l'animation hors labo. Un grand merci aussi à Pierre-Yves pour toute son aide, les discussions plus ou moins sérieuses et les conseils nombreux.

Beaucoup de personnes extérieures auront plus ou moins participé à ce projet de près ou de loin mais je tiens tout particulièrement à les remercier. Tout d'abord Guillaume rencontré au détour du vélo aux conseils mécaniques et humains plus qu'avisés, un grand merci à toi pour ton accueil ici à Lyon et tout ces moments partagés parfois jusqu'à tôt le matin.

Clément mon colloc' et partenaire sportif un gros merci à toi grand pour ton soutien sur la fin mais aussi bravo à toi pour m'avoir supporté même dans les moments de doute. Une super aventure composée de beaucoup de rire et de kilomètre qui je l'espère continuera à nous emmener le plus loin et le plus haut possible.

Merci à toi aussi Marion compagne de galère à distance tout les échanges les messages de soutiens dans les moments difficiles nous auront été je pense bénéfique.

Une pensée toute particulière va à mes amis d'enfance toujours présents qui ont crus en moi et avec qui j'ai pu me construire : Le Mak, le Koko, Narno, Le N', Dd et Frizou, le Bujo, la Garo sans oublié l'Animal et ses adorables parents Bébert et Michelle continuez comme ça les amis.

Deux personnes mérites ici une attention toute particulière, Sylvie et Julien deux personnes sans qui rien ne serait arrivé, vous m'avez accueilli et soutenu dans le moments les plus difficiles. Je ne saurai jamais vous remercier suffisamment.

Enfin ma famille, mes parents et aussi mon frère Yannick qui auront malgré tout toujours étaient présent et m'auront soutenu jusqu'au bout.

Table de matières

Table de matières	5
Liste des abréviations.....	15
Introduction générale.....	15
Chapitre 1 : Les Carbènes N-Hétérocycliques Boranes, synthèses et applications.....	21
1.1. Introduction	23
1.2. Synthèses des NHC-boranes	23
1.2.1. Réaction entre un borane et un carbène stable. (Synthèses directes)	23
1.2.2. Paires de Lewis	26
1.2.3. Azaboles.....	27
1.2.4. N-silyl-carbène-boranes.....	28
1.2.5. CAAC-Boranes	28
1.2.6. Carbènes anormaux et mésoioniques	29
1.2.7. Autres Carbènes.....	30
1.3. Utilisations des NHC-boranes	31
1.3.1. Substrat	31
1.3.2. Utilisation comme réactif.....	38
1.4. Conclusion	52
1.5. Références bibliographiques	53
Chapitre 2 : Etude bibliographique de la photopolymérisation en milieu aqueux dispersé	59
2.1. Introduction	61
2.2. Généralités	61
2.3. Principe de la polymérisation en émulsion.....	62
2.3.1. Phase de nucléation	63
2.3.2. Phase de croissance	64
2.3.3. Phase de terminaison	65
2.4. Photopolymérisation en milieu dispersé	65
2.4.1. Photopolymérisation en milieu dispersé	67
2.4.2. Polymérisation en microémulsion	71
2.4.3. Polymérisation en miniémulsion	76
2.4.4. Polymérisation en émulsion.....	86

2.5. Conclusions	94
2.6. Références bibliographiques	97
 Chapitre 3 : Utilisation de NHC-boranes pour la formation de nanoparticules métalliques et leur emprisonnement dans des matrices polymères acryliques	 101
3.1. Introduction	103
3.2. Introduction à la synthèse de nanoparticules métalliques	103
3.3. Stabilisation des nanoparticules métalliques.....	103
3.3.1. Stabilisation électrostatique	104
3.3.2. Stabilisation stérique.....	104
3.4. Méthodes de synthèse	106
3.4.1. A partir de sels métalliques.....	107
3.4.2. Synthèse à partir de composés organométalliques	111
3.4.3. Formation électrochimique	112
3.5. Utilisation de NHC-boranes pour la formation de nanoparticules métalliques et leur emprisonnement dans des matrices polymères	113
3.5.1. Tests en milieu biphasique	113
3.5.2. Tests en milieu organique.....	119
3.5.3. Formation de NP-M et polymérisation d'acrylates.	123
3.6. Conclusions	127
3.7. Références bibliographiques	128
 Chapitre 4 : Utilisation de NHC-borane pour la photopolymérisation de monomères en émulsion.	 131
4.1. Introduction	132
4.2. Etude préliminaire avec un système organosoluble.	134
4.3. Développement d'un système hydrosoluble	137
4.3.1. Synthèses et utilisations de nouveaux disulfures	138
4.3.2. Influence de la base sur le système amorceur C.....	143
4.3.3. Optimisation de la source lumineuse avec le système amorceur C	144
4.4. Etudes et applications du système amorceur C hydrosoluble optimisé	147
4.4.1. Polymérisation en émulsion du styrène	147
4.4.2. Polymérisation en émulsion du MMA	164
4.5. Conclusions	176
4.6. Références bibliographiques	178

Conclusions	179
Chapitre 5 : Matériels & Méthodes.....	181
5.1. Techniques de caractérisations.....	183
5.1.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	183
5.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	183
5.1.3. Spectroscopie UV-Vis.....	184
5.1.4. Dosage acido-basique	184
5.1.5. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)	185
5.1.6. Gravimétrie	185
5.2. Synthèses des réactifs et modes opératoires.....	186
5.2.1. Synthèses des NHC-boranes	186
5.2.2. Synthèses de produits et modes opératoires du chapitre 3 :.....	190
5.2.3. Synthèses et modes opératoires du chapitre 4	193
5.3. Références bibliographiques :	200
Résumé.....	202

Liste des abréviations

AA : Acide Acrylique

ACN : Acétonitrile

AIBN : 2,2'-azabisisobutyronitrile

B₂pin₂ : bis-pinacolato-diborane

BA : Acrylate de butyle

BAPO : oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phenylphosphine

CES : Chromatographie d'exclusion stérique

CMC : Concentration Micellaire Critique (mol L⁻¹)

CTAB : bromure d'héxadécyletriméthylammonium

DCM : Dichlorométhane

DDL : Diffusion dynamique de la lumière

DMPA : 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone

DTAB : Bromure de dodécyltriméthylammonium

EG : Ethylène glycol

K : Kelvin

KHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de potassium

LiAlH₄ : Tétrahydroaluminat de lithium

MET : Microscopie électronique en transmission

MMA : Méthacrylate de méthyle

MBPO : oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylediphénylphosphine

PS : Polystyrène

NHC : Carbène N-Hétérocyclique

pK_a : valeur logarithmique d'une constante d'équilibre de la réaction acido-basique

PEG : Polyéthylène glycol

P_n : Degré de polymérisation

Poly : Dispersité déterminée par DDL

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

SDS : Dodécylsulfate de sodium

TETA : 3,6-diaza-1,8-octanediamine

TfOH : Acide triflique

THF : Tétrahydrofurane

TMPTA : Triacrylate de triméthylolpropane

V : Volt

λ_{max} : maximum d'absorption

Introduction générale

Depuis la synthèse du premier NHC-borane par Kuhn en 1993,^[1] la chimie de ces composés a connu un intérêt grandissant. A partir de 2007 et la synthèse du premier diborène à partir d'un NHC-borane par Robinson,^[2] les possibilités de réactivité envisagées pour ces dérivés du bore stables et faciles d'accès n'ont cessé de croître. Les domaines d'application sont variés et nombreux. En chimie organique, ils permettent la réduction d'imines,^[3] l'hydroboration de liaisons multiples,^[4-6] ou encore la réduction des xanthates et des halogénures.^[7] Dans le domaine de la chimie organométallique, ils s'avèrent être de bons agents de couplage dans des réactions de Suzuki-Miyaura.^[8,9] Ils sont aussi utilisés en chimie radicalaire où ils s'avèrent être une alternative aux hydrures d'étain pour l'arrachement d'atomes d'hydrogène et la formation de radicaux. Ils ont également été employés comme amorceurs^[10] ou co-amorceurs^[11] de photopolymérisation.

L'objectif de cette thèse était de développer des alternatives innovantes à des méthodes de synthèse précédemment décrites dans la littérature en utilisant différentes propriétés des NHC-boranes. Nous avons ainsi pu exploiter les capacités réductrices des NHC-boranes pour former des matériaux contenant des nanoparticules métalliques d'or ou d'argent et nous les avons également utilisés en tant qu'amorceurs ou co-amorceurs dans des réactions de polymérisation radicalaire.

Ce manuscrit est composé de 4 chapitres. Le premier est une bibliographie en deux parties qui regroupe tout d'abord les différentes méthodes de synthèse et de fonctionnalisation de NHC-boranes connues à ce jour. Dans la deuxième partie, une présentation des applications déjà envisagées et étudiées des NHC-boranes montre le vaste domaine d'application de ce type de composés.

Le deuxième chapitre présente les principes de la polymérisation en émulsion directe aqueuse nécessaires à la compréhension de cette technique qui sera utilisée dans le dernier chapitre. Les différentes techniques de polymérisation en milieu dispersé (microémulsion, miniémulsion et émulsion) avec leurs avantages et leurs inconvénients sont présentées et discutées dans ce chapitre. Il se focalise ensuite sur des travaux qui s'appuient sur le photoamorçage de la réaction de polymérisation dans ces différentes conditions des réactions.

Le troisième chapitre présente des résultats où deux propriétés des NHC-boranes sont exploitées de manière séquentielle dans un même réacteur. Le pouvoir réducteur des NHC-boranes a été mis à profit pour former des nanoparticules métalliques (NP-M) d'or ou d'argent en suspension dans un monomère pur ou dans un mélange de monomères dont la polymérisation peut ensuite être amorcée par le NHC-borane présent dans le milieu.

Enfin le dernier chapitre expérimental regroupe les résultats obtenus pour la photopolymérisation en émulsion amorcée par un système multicomposants sous irradiation visible du méthacrylate de méthyle et du styrène. Après avoir optimiser les principaux paramètres du système d'amorçage, nous avons étudié l'influence de la concentration en tensioactif et de la quantité de monomère engagée sur les propriétés des particules de latex ainsi obtenues (conversion, taille et distribution de taille des particules).

Références bibliographiques

- [1] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [2] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [3] T. Liu, L. Chen, Z. Sun, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11441–11446.
- [4] X. Pan, A. Boussonnière, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14433–14437.
- [5] T. Taniguchi, D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13150–13154.
- [6] T. Watanabe, D. P. Curran, T. Taniguchi, *Org. Lett.* **2015**, DOI 10.1021/acs.orglett.5b01480.
- [7] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3002–3005.
- [8] J. Monot, M. M. Brahmi, S.-H. Ueng, C. Robert, M. D.-E. Murr, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4914–4917.
- [9] S. Nerkar, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2015**, DOI 10.1021/acs.orglett.5b01101.
- [10] S. Telitel, A.-L. Vallet, S. Schweizer, B. Delpech, N. Blanchard, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. P. Curran, M. Robert, E. Lacôte, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16938–16947.
- [11] J. Lalevée, S. Telitel, M. A. Tehfe, J. P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5958–5961.

Chapitre 1 : Les Carbènes N-Hétérocycliques Boranes, synthèses et applications

1.1. Introduction	21
1.2. Synthèses des NHC-boranes	21
1.2.1. Réaction entre un borane et un carbène stable. (Synthèses directes)	21
1.2.2. Paires de Lewis	24
1.2.3. Azaboles	25
1.2.4. N-silyl-carbène-boranes.....	26
1.2.5. CAAC-Boranes	26
1.2.6. Carbènes anormaux et mésoioniques	27
1.2.7. Autres Carbènes.....	28
1.3. Utilisations des NHC-boranes	29
1.3.1. Substrat	29
1.3.2. Utilisation comme réactif.....	36
1.4. Conclusion	50
1.5. Références bibliographiques	51

1.1. Introduction

La combinaison d'un borane, acide de Lewis, avec un Carbène N-Hétérocyclique (NHC), base de Lewis, conduit à la formation de complexe de type paire de Lewis appelés Carbène N-Hétérocyclique Borane (NHC-borane). Ces composés analogues, par la forme, aux autres complexes de boranes tels que ceux obtenus avec des éthers, disulfures ou en encore avec des amines, sont bien plus stables et ont une réactivité différente qui leur est propre.

1.2. Synthèses des NHC-boranes

1.2.1. Réaction entre un borane et un carbène stable. (Synthèses directes)

La méthode la plus directe et aussi originelle pour obtenir un NHC-borane consiste à faire réagir un borane avec un NHC préalablement formé *in-situ*. Kuhn *et al.* ont réalisé les premières synthèses de NHC-boranes en 1993 par cette voie.^[1] En traitant des dérivés d'imidazol-2-ylidène avec $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ ou $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ils ont pu obtenir différents NHC-boranes dont **1** et **2** (Schéma 1.1).

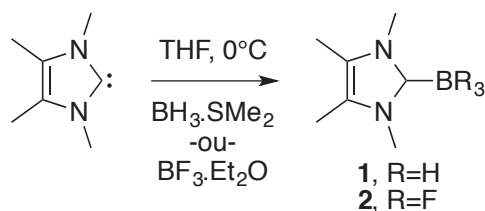


Schéma 1.1: Synthèse de NHC-boranes par Kuhn

Cette voie de synthèse permet grâce à la multitude de précurseurs de carbènes disponibles combinés aux différentes sources de boranes d'obtenir un grand nombre de NHC-borane. Ce type de réactivité a été rapidement exploité par exemple par Enders en 1996 avec un triazolylidène^[2] **3** ou encore par Arduengo *et al.*^[3] pour stabiliser de nouveaux carbènes et pouvoir le comparer avec les complexes équivalents de phosphore, d'antimoine et d'arsenic (Figure 1.1).

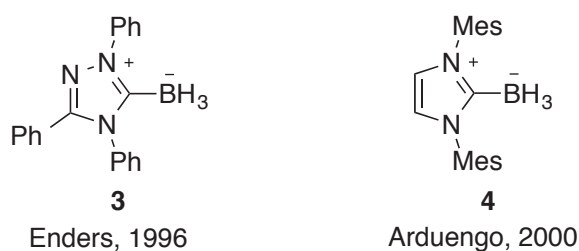


Figure 1.1 : Exemples de NHC-borane

En fonction de l'encombrement stérique des substituants présents sur les azotes, certains carboxylate de carbènes peuvent thermiquement libérer du CO₂ et former le carbène^[4,5]. Le groupe de Braunschweig a pu ainsi obtenir en chauffant le 1,3-diméthylimidazolium-2-carboxylate **5** dans le toluène à 110 °C en présence de BH₃.SMe₂ le NHC-borane **6** correspondant.^[6]

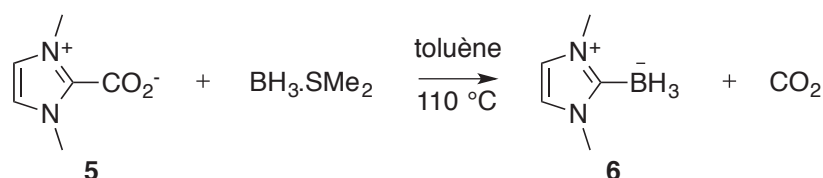


Schéma 1.2 : Synthèse de NHC-borane par chauffage d'un carboxylate en présence d'un complexe de borane

Une autre voie thermique possible pour former des NHC-borane passe par l'utilisation de liquides ioniques contenant un anion BF₄⁻. A haute température et sous haut vide on forme HF et le NHC-borane correspondant.^[7,8]

Toujours à partir d'un précurseur de NHC, le groupe d'Ito a obtenu des NHC-boranes en utilisant LiBEt₃H et un sel d'imidazolium.^[9] Cette voie de synthèse est intéressante car non seulement LiBEt₃H joue le rôle de base mais fournit aussi le borane pour la formation du complexe. Les groupement alkyles présents sur le bore déstabilisent la liaison carbone bore la rendant plus faible que dans les cas de BH₃ ou BF₃ il devient possible de faire des échanges. Il est ainsi possible obtenir les NHC-boranes **9** et **10** avec respectivement BH₃ ou BF₃ mais aussi des complexes métalliques de molybdène (Schéma 1.3).

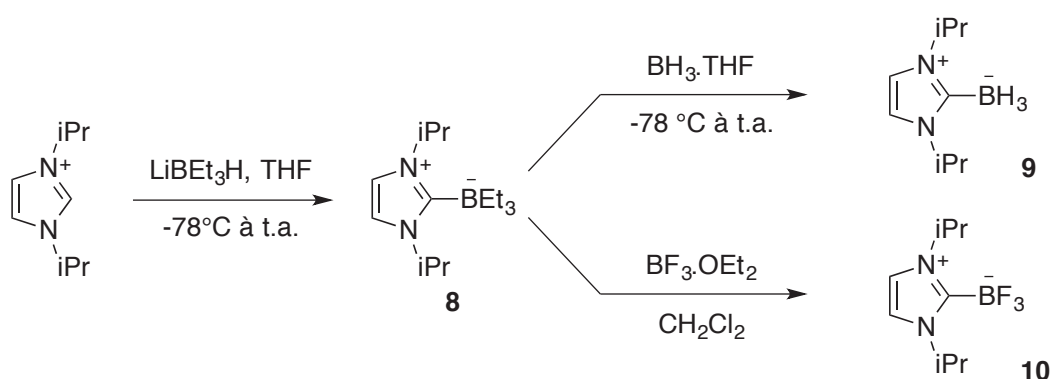


Schéma 1.3 : Synthèse d'un NHC-borane à partir d'un borohydrure et d'un sel d'imidazolium

Il est aussi possible d'obtenir le NHC-borane **4** en faisant réagir l'imidazolium avec 10 équivalents de LiBH₄.^[10] Récemment Curran *et al.* ont aussi utilisé NaBH₄ et un imidazolium pour synthétiser des 1,3-dialkylimidazol-2-ylidènes minimalistes tel que **6**.^[11] Malgré des rendements moindres, cette voie de synthèse reste intéressante car elle permet de travailler

sur de plus grandes quantités. Les réactifs utilisés sont abordables et les conditions de réactions sont moins drastiques que celles nécessitant la formation du carbène avant l'ajout du borane.

Quelques exemples de bis-NHC-borane (Figure 1.2) sont à noter. Le groupe de Cavell a obtenu le bis-NHC-borane **11** en faisant réagir le dimère du bis(tetrafluoroborate d'argent) correspondant avec ZrCl_4 .^[12]

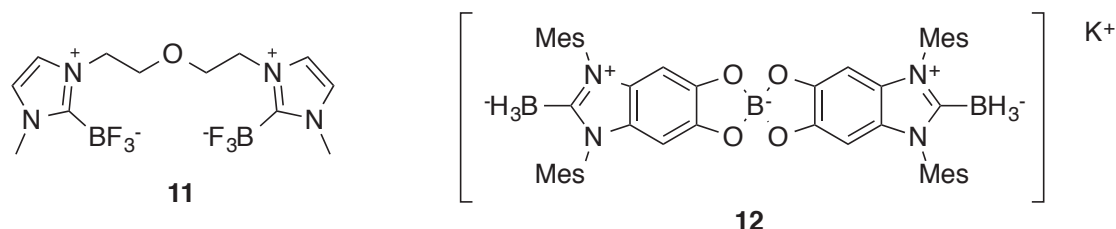


Figure 1.2: Adduits bis-NHC-borane

La synthèse de **12** par Chiu se fait quant à elle par la voie conventionnelle, déprotonation du bis-imidazolium par une base forte, ici le bis(triméthylsilyl)amidure de potassium (KHMDs), puis ajout du borane. L'analyse cristallographique de **12** fait apparaître l'existence de liaisons potassium-hydrogène favorisant la formation d'un polymère de coordination linéaire.^[13]

L'encombrement stérique des groupements présents sur le NHC ainsi que sur le borane est déterminant pour la structure du NHC-borane.

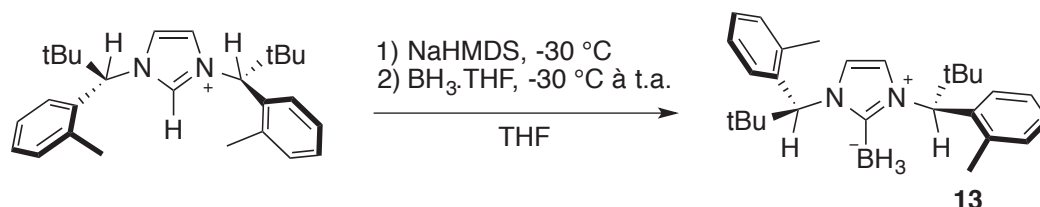


Schéma 1.4 : Synthèse d'un NHC-borane asymétrique

Dans le cas de la synthèse du NHC-borane **13** (Schéma 1.4), les auteurs ont constaté que l'orientation des groupements asymétriques est liée à la diminution maximale de la contrainte allylique dans l'espace. Il en résulte une quasi coplanarité entre la liaison C-B et les liaisons C-H des centres stéréogènes.^[14]

Le cas extrême de la contrainte stérique conduit à la formation de paires frustrées de Lewis comme l'ont décrit Chase et Stephan pour l'activation de l'hydrogène (Schéma 1.5).^[15]

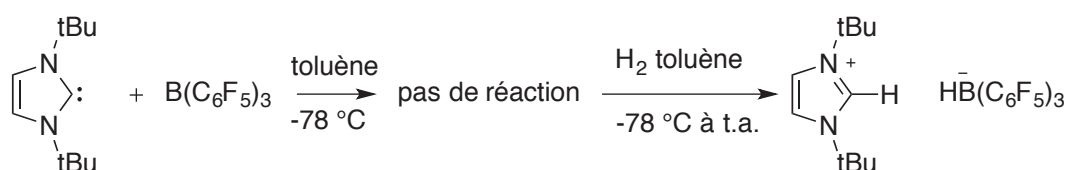


Schéma 1.5 : Activation de l'hydrogène en présence d'une paire frustrée de Lewis

1.2.2. Paires de Lewis

Les NHC-boranes étant des paires de Lewis, il est possible de faire des échanges entre différentes paires. Comme précisé précédemment les premières sources de bore sont des complexes de boranes relativement instables ($\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, ...) il serait donc intéressant d'utiliser des sources de bore moins sensibles. Il a été montré que des amines-boranes peuvent être utilisées.^[16] Si après formation du carbène à basse température, le milieu est chauffé en présence d'un complexe d'amine-borane, il est alors possible d'obtenir le NHC-borane en échangeant le fragment amine avec le NHC. Cette technique basée sur l'utilisation d'amine-borane permet d'obtenir certains NHC-borane qui ne seraient pas accessibles faute de source de borane. Par exemple, à partir de l'acide phénylboronique substitué **14**, il est possible de former un complexe d'amine-borane **15** par réduction avec l'hydruure de tetrahydruroaluminate de lithium (LiAlH_4) puis addition de pyridine (Schéma 1.6a). En utilisant le mode opératoire d'échange de base de Lewis on peut donc obtenir de nouveaux NHC-borane comme **17** (Schéma 1.6b).

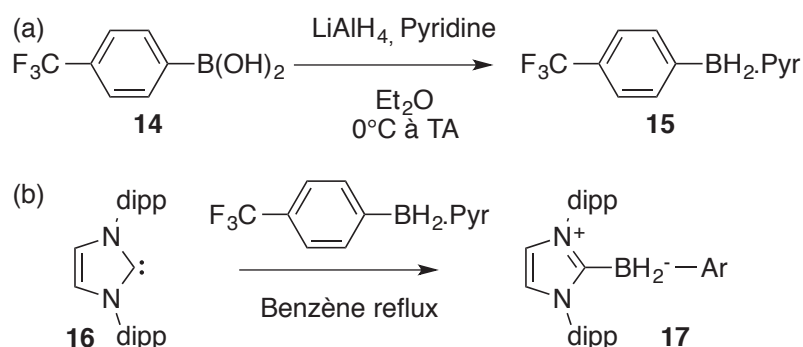


Schéma 1.6 : Synthèse de NHC-boranes par échange de base de Lewis

Sur le même schéma de remplacement d'une base de Lewis par une base plus forte, Manners a montré en 2003 la possibilité de dépolymériser des poly-amines-boranes en présence d'un NHC-borane (Schéma 1.7).^[17]

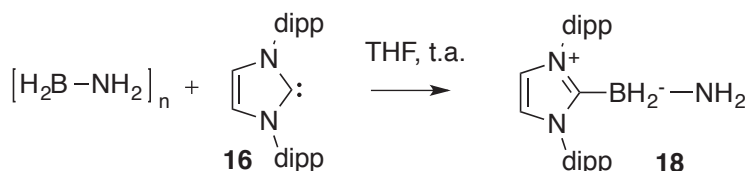


Schéma 1.7 : Dépolymérisation d'une amine-borane avec une base de Lewis

Le caractère paire de Lewis des NHC-boranes impliquant la possibilité de dissociation des ligands portés par chacun des éléments, se traduit dans le cas d'un adduit avec le bis-pinacolato-diborane (B_2pin_2) par un passage rapide du fragment NHC entre les deux atomes de bore.^[18] Dans le cas de la synthèse de borabenzène neutre, il est possible d'obtenir des

NHC-borane comme **19** à partir de dérivés chloroboracyclohexadiène triméthylsilylés (Schéma 1.8).^[19–21]

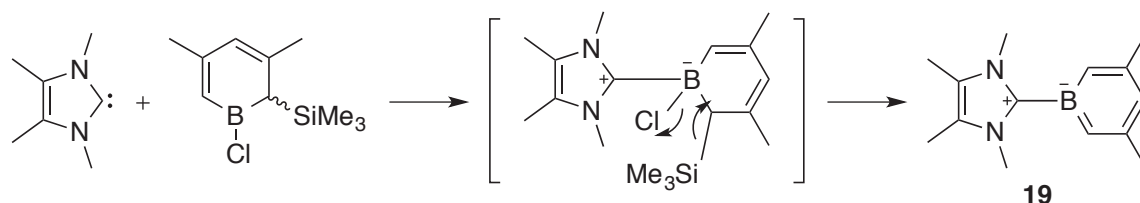


Schéma 1.8 : Synthèse du NHC-borane par élimination d'un ligand

1.2.3. Azaboles.

Les azaboles, tels que **20** et **21** (Figure 1.3) contiennent des liaisons B-hétéroatomes et C-B endocycliques. Ils sont obtenus par déshydrogénation et dimérisation d'adduits azole-borane. L'analyse de données RMN et cristallographiques a permis de trancher entre Imine-Borane ou NHC-borane et montrée qu'il s'agit de dimère de NHC-borane.^[22]

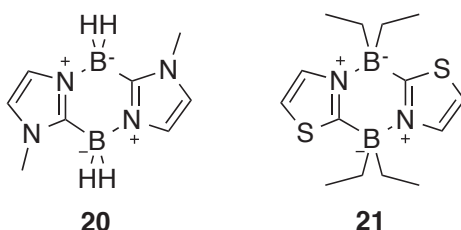


Figure 1.3: Imidazabole et thiazabole

Wrackmeyer a décrit la synthèse de **20** à partir d'un imidazole-borane **22** en présence d'iodométhane dans une capsule d'aluminium scellée chauffée à 320°C.^[23] Il y a alors formation d'un adduit BH_2I qui réagit avec l'imidazole-borane **22** pour former le cycle et HI. Cette synthèse peut aussi se faire à 270°C en présence d'iode, il y alors perte de dihydrogène et dimérisation pour former l'imidazabole **20**. Des conditions plus douces de synthèses ont été décrites par Okada et Oda.^[24] La déprotonation du complexe **23** par le phenyllithium en position 2 de l'imidazole entraîne la perte des fluorures portés par les deux atomes de bore et la condensation/cyclisation pour former l'imidazole-borane **24** correspondant.

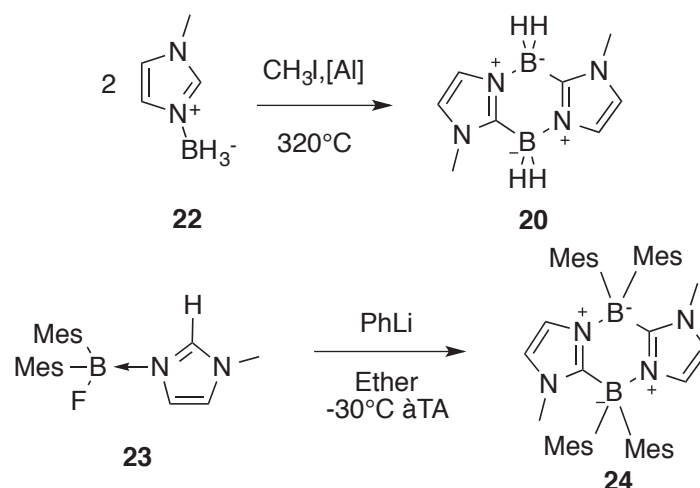


Schéma 1.9 : Synthèses d'imidazaboles

1.2.4. N-silyl-carbène-boranes

La réaction d'un hétérocycle lithié tel qu'un thiazole^[25] ou un méthylimidazole^[26] sur un alcène 1-chlorosilyl-1-dialkylboryl **25** conduit à la formation d'un bicyclic de type *N*-silyl-carbène-borane comme **26** et **27** (Schéma 1.10).

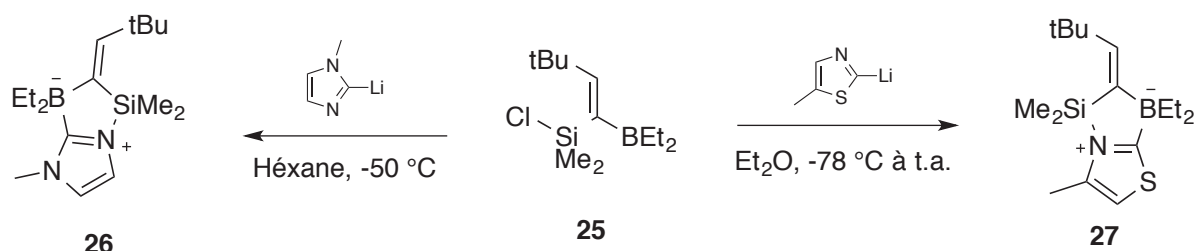


Schéma 1.10 : Synthèses de *N*-silyl-carbène-boranes

L'addition de l'hétérocycle lithié se fait préférentiellement sur l'atome de bore de **25** orientant ainsi l'azote nucléophile vers le silicium, une substitution intramoléculaire permet la cyclisation.

1.2.5. CAAC-Boranes

Les premières synthèses de carbène-borane avec un groupement carbène(alkyl)(amino)cyclique (CAAC)^[27,28] montrent l'importance de l'encombrement stérique des substituants sur ce type de carbène et aussi la nature du borane. Ainsi, les premiers complexes de ce type obtenus par les groupes de Curran et Lacôte, sont dans le cas de **28** stables en solutions mais ne sont pas isolables. En effet **28** se décompose suivant une hydroboration intramoléculaire. L'équivalent fluoré de **28** sera par contre stable et isolable (Schéma 1.11 gauche).^[29] Bertrand montrera dans la foulée que l'hydroboration

intramoléculaire n'est pas cependant pas observée dans le cas de **29** avec un fragment spirohexylcyclique en position 3 du CAAC (Schéma 1.11 droite).^[30]

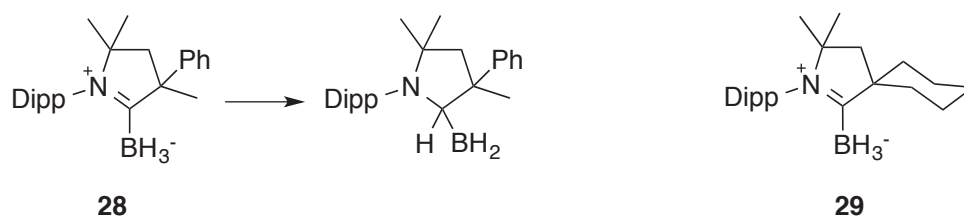


Schéma 1.11 : Hydroboration intramoléculaire d'un CAAC-Borane instable **28** et CAAC-Borane stable **29**

1.2.6. Carbènes anormaux et mésoioniques

Un premier exemple de NHC-borane anormal a été obtenu par Tamm en 2008, il résulte du réarrangement de la paire de Lewis frustrée entre le 1,3-di-tert-butylimidazolin-2-ylidène et le tris(pentafluorophenyl)borane **30**.^[31] Ce réarrangement exothermique désactive la paire de Lewis **30** pour conduire au carbène-borane anormal stable **31**. (Schéma 1.12)

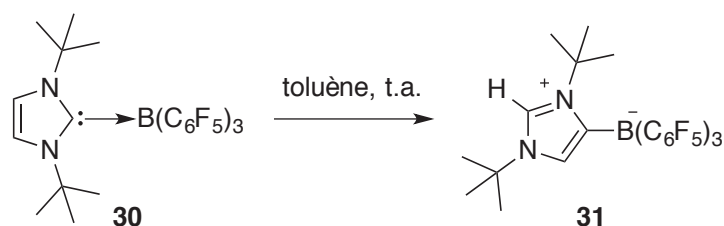


Schéma 1.12 : Formation d'un carbène-borane par réarrangement d'une paire frustrée de Lewis

Robinson utilisera le dicarbène **32**, obtenu par la lithiation en C4 du 1,3-di-dipp-imidazolin-2-ylidène, auquel l'ajout de BEt_3 conduit à la formation du dicarbène-borane **33**. Celui-ci peut ensuite être silylé pour donner **34**, **35** par méthylation ou encore protoné pour obtenir des NHC-boranes anormaux (Schéma 1.12).^[32] Contrairement aux NHC- BEt_3 obtenus par Ito,^[9] il n'est pas possible de faire l'échange avec BH_3 .^[33] Ils attribuent cette propriété au plus grand pouvoir donneur du carbone en C4 des cycles imidazoles par rapport au carbone C2.

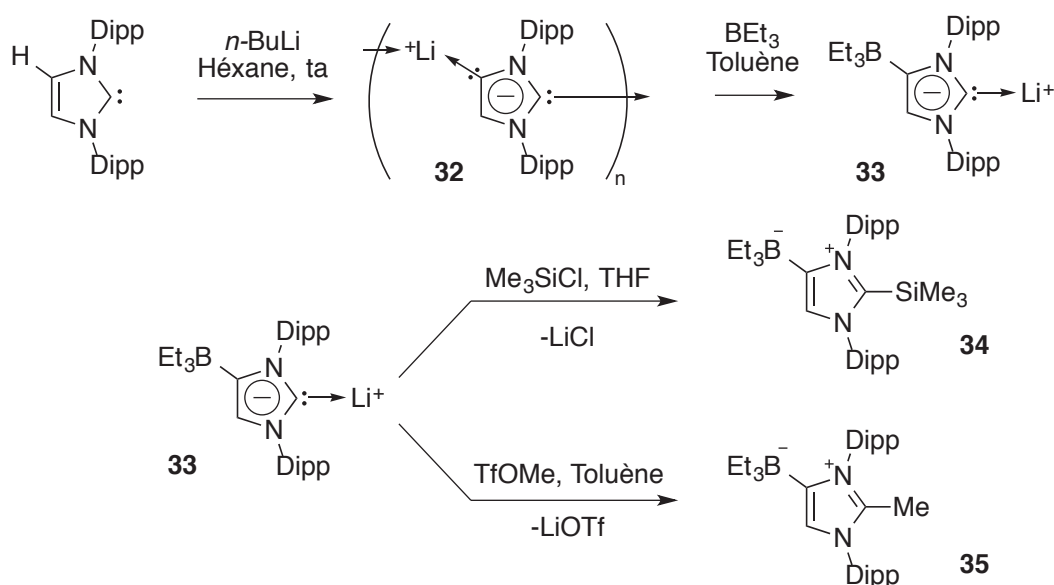


Schéma 1.13 : Synthèses de carbène-boranes anormaux à partir d'un dicarbène anionique

La synthèse de carbène-borane comportant un groupement mésoionique carbène (MIC) se fait de la manière conventionnelle à partir du sel de triazolium **36** déprotoné par une base non nucléophile pour former le carbène, l'ajout d'un borane à basse température permet de former le MIC-BH₃ **37**.^[34]

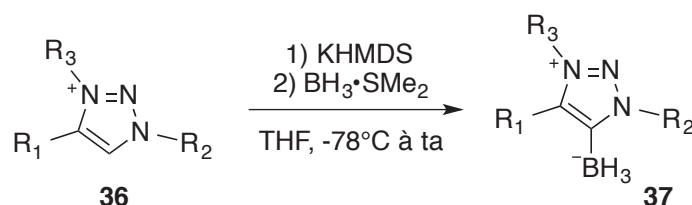


Schéma 1.14 : Synthèse de MIC-Boranes

Ces composés présentent une liaison B-H plus faible que les NHC-BH₃ usuels, ce qui leur confère un caractère d'hydruure plus important. Ils sont donc capables de réduire des cétones sans activation avec un acide de Lewis.

1.2.7. Autres Carbènes

En 1967, Bittner a réalisé la première synthèse d'un carbène-borane à partir d'un complexe triphénylborane-isonitrile **38** qui après déprotonation et ajout d'acétone forme l'anion borate **39**, l'oxazolidin-2-ylidene triphénylborane **40** est ensuite formé par traitement acide (Schéma 1.15).^[35]

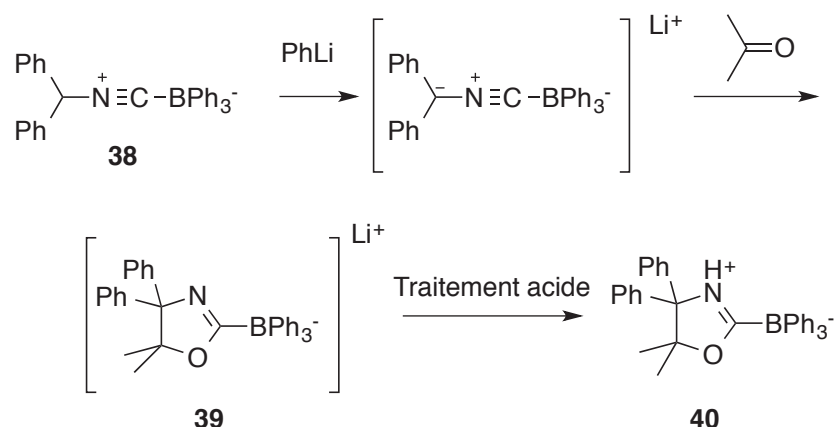


Schéma 1.15: Synthèse de carbène borane à partir d'isonitrile

Hahn^[36] et Lambert^[37] ont simultanément proposé la synthèse du carbène borane **42** selon deux voies différentes avec une étape commune de cyclisation intramoléculaire. Cette cyclisation intramoléculaire se fait par addition nucléophile sur le carbone du nitrilium **41**.

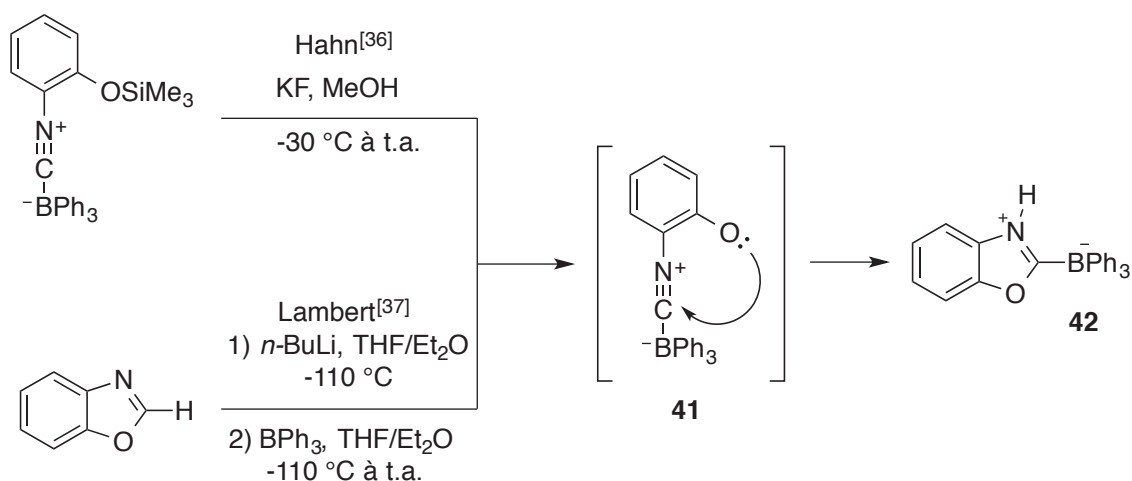


Schéma 1.16 : Synthèse par cyclisation intramoléculaire d'un isonitrile borane

1.3. Utilisations des NHC-boranes

1.3.1. Substrat

Dans le cas où les NHC-boranes sont utilisés comme substrat, les produits de réactions sont de nouveaux NHC-boranes. Il a déjà été précisé que le borane peut-être échangée par un autre dans le cas de certaines paires de Lewis.^[9] D'autres modifications directement sur la partie borane sont envisageables. Ces nouveaux NHC-boranes peuvent être utilisés par la suite comme intermédiaires réactionnels ou comme réactifs.

1.3.1.1. Réactions acido/basiques

Les NHC-boranes réagissent avec des acides forts.^[38] Dans le cas des acides ayant un pK_a inférieur à 0 la réaction est rapide et produit un dégagement de dihydrogène. Il est possible d'obtenir le chlorure de **43** en le faisant réagir avec HCl. Il est aussi possible d'obtenir le triflate en présence d'un excès d'acide triflique (TfOH). Dans le cas où le pK_a est compris entre 1 et 2 il devient nécessaire de chauffer le milieu réactionnel, jusqu'à 60°C lorsque l'on utilise l'acide dichloroacétique $pK_a = 1,25$. Pour des $pK_a \geq 2$, comme dans le cas de l'acide acétique, $pK_a = 4,76$, aucune réaction ne se produit même en chauffant le milieu.

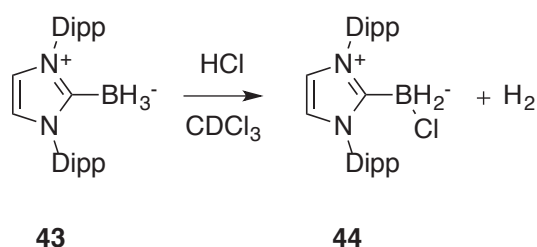


Schéma 1.17 : Réaction acido-basique d'un NHC-borane

Ce type de réaction permet l'obtention d'intermédiaires réactionnels pour différentes réactions de substitutions.

Tout comme pour les amines et phosphines boranes des réactions de substitutions sur des boranes porteurs de bons groupes partants sont envisageables.

1.3.1.2. Substitutions nucléophiles

Il est possible de faire des réactions de substitutions nucléophiles sur les NHC-boranes.^[38] Afin de rendre la substitution possible, l'activation de **43** par un équivalent de TfOH produit le triflate **45**, il est aussi possible de générer l'iodure à partir de I_2 . Cette étape d'activation permet ensuite la substitution de ces bons groupes partants par différents nucléophiles (Schéma 1.18). Cette méthode d'activation du NHC-borane permet l'obtention de nombreux dérivés substitués avec des groupements cyano, halogéno, soufré...

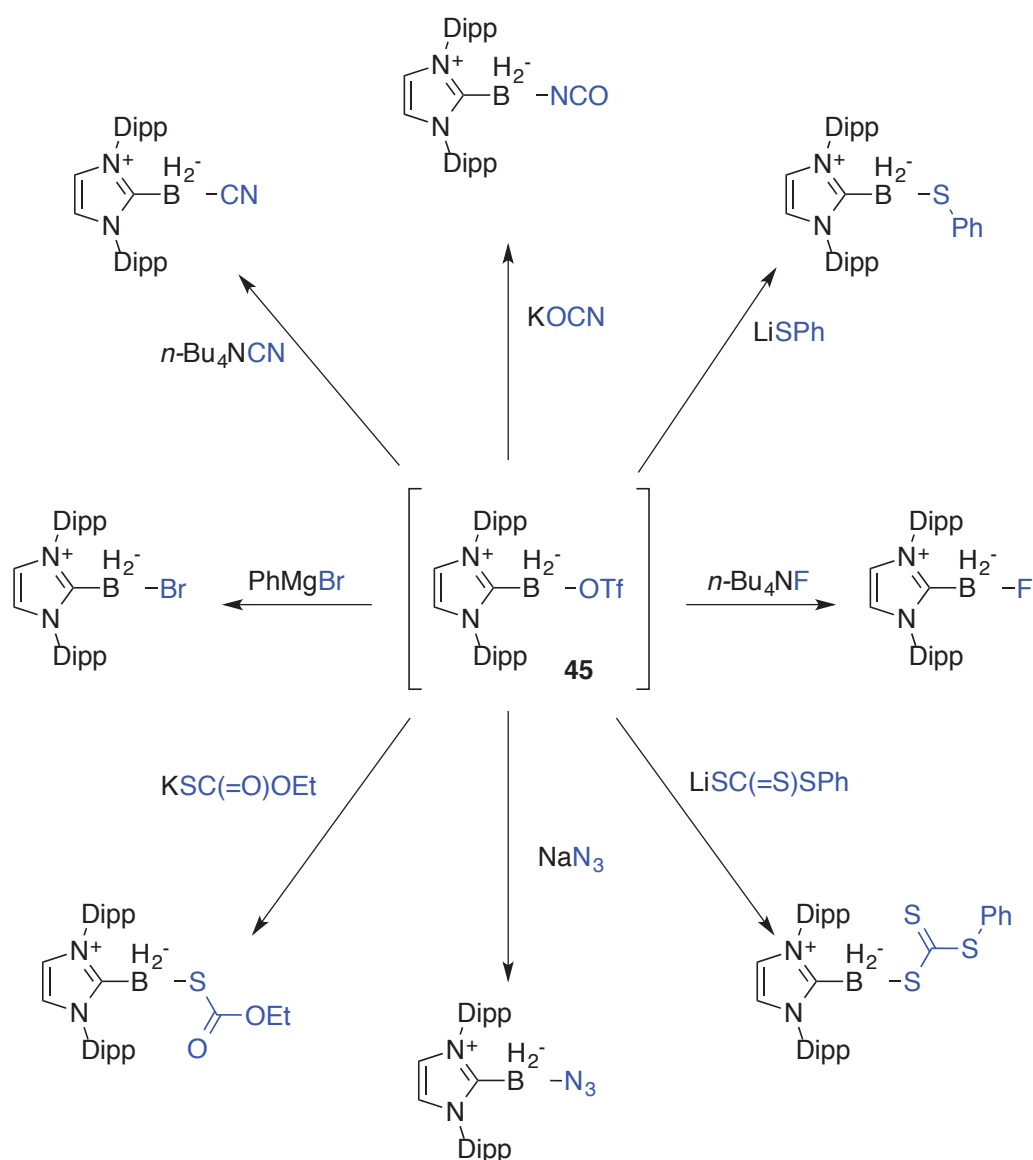


Schéma 1.18 : Exemples de substitution sur un NHC-borane activé par l'acide triflique

Dans quelques cas, une double substitution, à partir du di-triflate **46**, a pu être possible avec, par exemple, des groupements cyano pour donner **47** (Schéma 1.19).

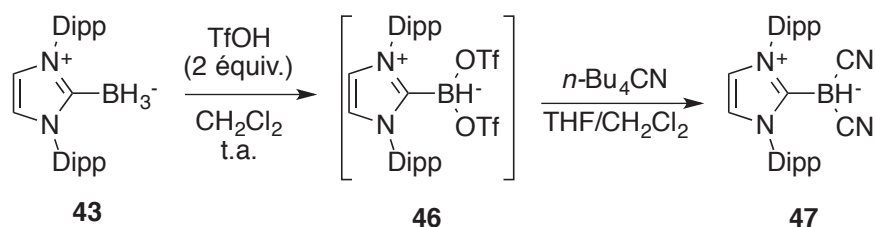


Schéma 1.19 : Exemple de double substitution nucléophile via un di-triflate

De manière inattendue, une ouverture du THF est possible avec **45** en présence de phénolate de lithium (Schéma 1.20).^[39]

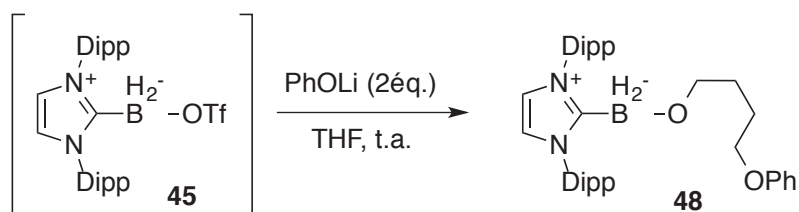


Schéma 1.20 : Ouverture du THF en présence de **45** et de phénolate de lithium

L'ouverture du cycle se ferait par coordination du THF sur le bore puis attaque du nucléophile sur le carbone en α de l'oxygène. L'attaque sera ensuite dépendante en partie du pK_a de l'acide conjugué du nucléophile mais aussi de son encombrement stérique.

Des réactions intramoléculaires sont aussi possibles et conduisent à des structures cycliques (Schéma 1.21).^[40] En traitant l'imidazolium **49** avec deux équivalents de *n*-BuLi on forme *in-situ* le carbène et le dérivé lithié du thiophène. L'ajout de diméthylfluoroborane forme le NHC-borane **50** puis par substitution nucléophile intramoléculaire entre le thiophényle lithium et l'atome de fluor sur le bore il est possible de cycliser et former le composé **51**.

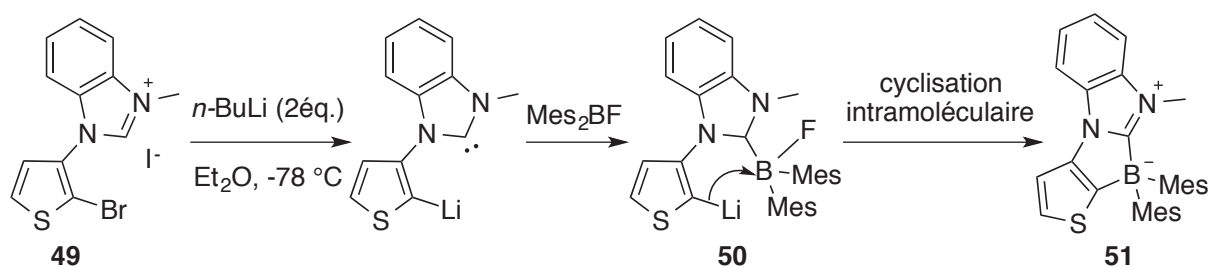


Schéma 1.21 : Substitution nucléophile intramoléculaire et cyclisation.

Ce type de cyclisation intramoléculaire a aussi été observé par Schmidt *et al.* lorsqu'ils ont étudié l'action de BEt_3 sur des bétaines tel que **52**. Ils obtiennent des imidazodiazaboroloindoles comme **53**. Le dégagement d'éthane favorise très certainement la réaction qui commence par l'attaque du triéthyle borane sur l'imidazolium puis la cyclisation intramoléculaire.

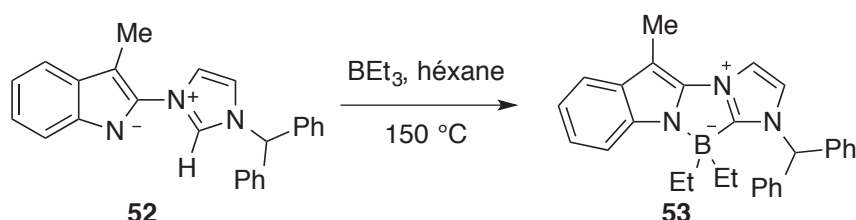


Schéma 1.22 : Formation d'un NHC-borane par cyclisation intramoléculaire via une substitution nucléophile et une élimination

La substitution nucléophile sur un NHC-borane porteur de groupements halogènes, **54** permet à Braunschweig d'obtenir le premier complexe μ_3 tétraédrique du bore (Schéma 1.23).^[41]

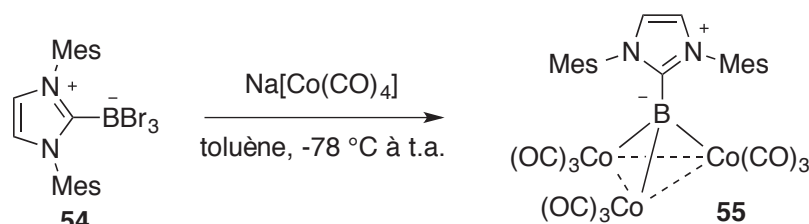


Schéma 1.23 : Synthèse d'un complexe μ_3 borure à partir d'un NHC-borane

Cette synthèse aura permis d'agrandir les possibilités de complexes organométalliques du bore en utilisant les propriétés basiques de Lewis des NHCs.

1.3.1.3. Réactions avec des électrophiles

Le NHC-borane **43** réagit avec divers agent d'halogénations tel que le brome, l'iode, le *N*-bromosuccinimide ou encore le *N*-iodosuccinimide.^[38] L'utilisation d'un demi-équivalent d'halogène conduit à la monosubstitution de manière sélective. Il est supposé que dans un premier temps la substitution a lieu pour former un demi équivalent du NHC-borane substitué et HX qui par la suite formera le reste du produit par une réaction acido/basique. Ainsi le sous-produit de cette réaction est uniquement H₂. Ces halogénures de NHC-borane en présence de lithium de di-*tert*-butylbiphényle (LDBB) forme par transmétallation l'anion boryle correspondant.^[42]

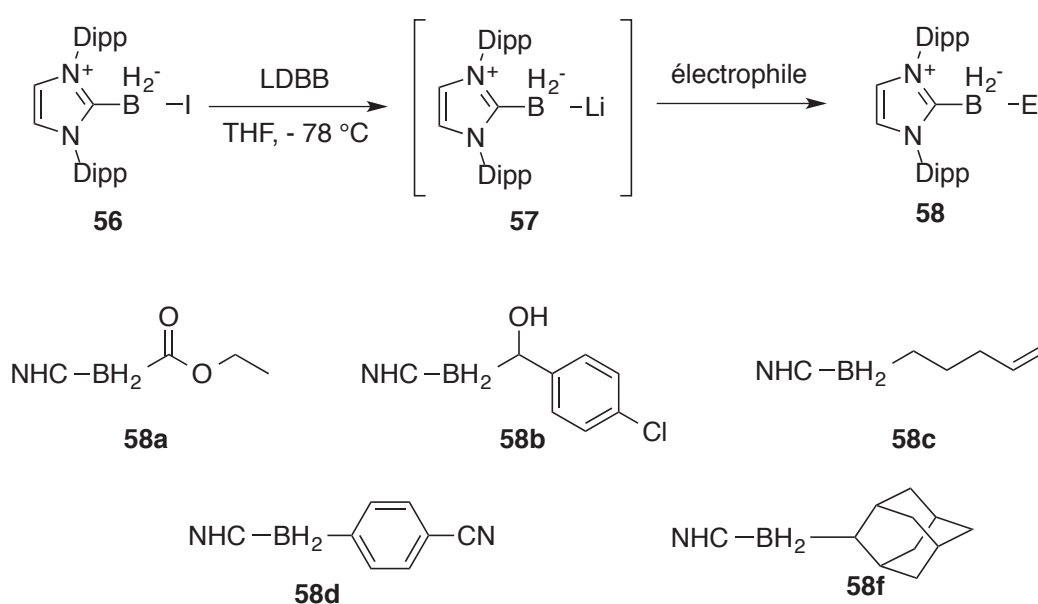


Schéma 1.24 : Exemples de substitutions sur l'atome de bore via un anion boryle

L'utilisation des CAACs^[28] de Bertrand aux caractères π -accepteurs plus importants que les NHC et de groupements électro-attracteurs sur le bore permet la déprotonation du borohydrure **59** avec une base (KHMDs) pour donner l'anion boryle **60** (Schéma 1.25).^[43]



Robinson a montré la possibilité de former le dicarbène **32** par déprotonation en C4 du carbène (Schéma 1.13).^[32] Cette acidité des protons du squelette se retrouve aussi pour les NHC-borane. Il est ainsi possible de déprotonner le NHC-borane **43** en C4 en le faisant réagir avec le *n*-BuLi^[44] et obtenir le sel de NHC-borane lithié **62** (Schéma 1.26).



1.3.1.4. Réactions radicalaires

36

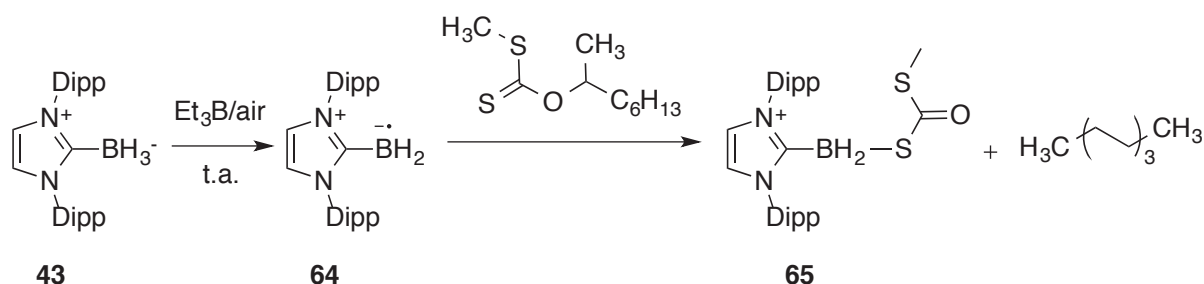


Schéma 1.27 : Réduction de xanthate et formation d'un nouveau NHC-borane par voie radicalaire

Ces NHC-boranes soufrés, sous-produits de réactions, sont peu intéressants pour une utilisation ultérieure. Il est par contre possible de générer par voie photochimique de NHC-boranes d'intérêts. Sous irradiation UV les disulfures aromatiques subissent une rupture homolytique de la liaison S-S et forment des radicaux thiyles. En présence de NHC-borane ces radicaux arrachent un atome d'hydrogène au NHC-borane et forment par transfert radicalaire un radical boryle. Ce radical boryle peut ensuite réagir avec le disulfure restant pour donner le NHC-borane mono-sulfure et un radical thiyle. L'énergie de liaison B-H est abaissée (par rapport au NHC-borane non substitué), un nouveau radical boryle est formé par un transfert d'hydrogène avec le radical thiyle. Ce sulfure de boryle peut finalement réagir avec le disulfure aromatique pour donner le NHC-borane di-sulfure.^[49]

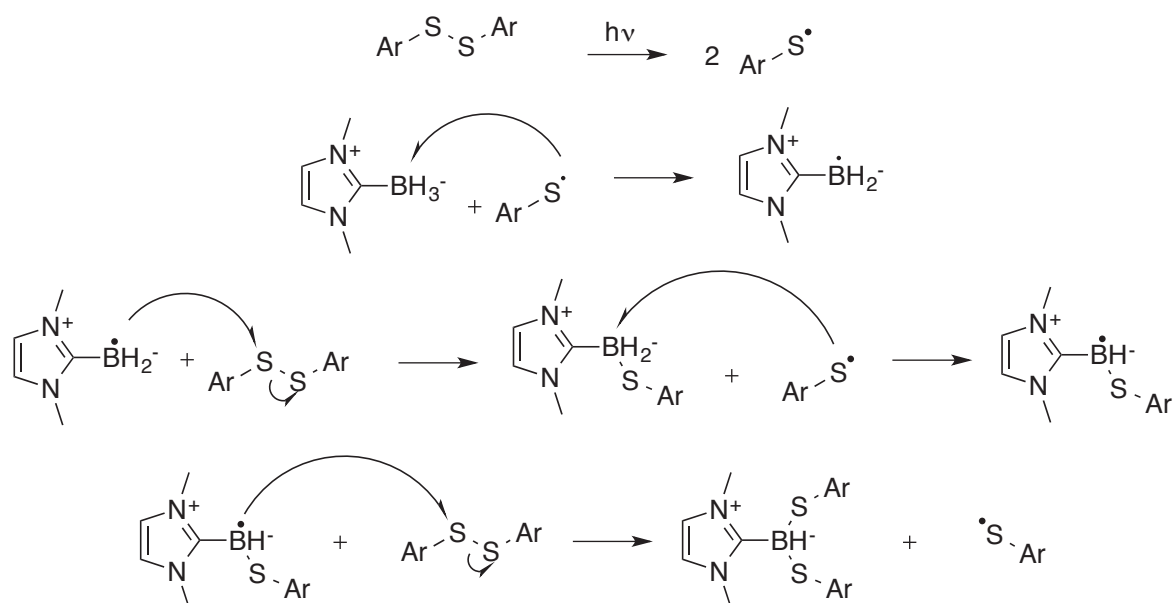


Schéma 1.28 : Mécanisme radicalaire entre un NHC-borane et un disulfure aromatique

En contrôlant les conditions réactionnelles (quantités de disulfures, temps et puissance d'irradiation) il est possible d'obtenir différents degrés de substitution, de la mono à la triple

substitution. Dans le cas de la triple substitution, les produits sont seulement observés par RMN et ne peuvent être isolés.

De nombreux nouveaux sulfures de NHC-boranes ont pu être obtenus par cette voie de synthèse.

1.3.2. Utilisation comme réactif

1.3.2.1. Donneurs d'hydrures

Les NHC-boranes peuvent réagir comme donneurs d'hydrures dans des réactions ioniques ou organométalliques.^[50] Il est possible de réduire efficacement des halogénures d'alcanes par chauffage d'un équivalent du NHC-borane **43** en présence du substrat et obtenir avec de bons rendements l'alcane dérivé (Schéma 1.29).

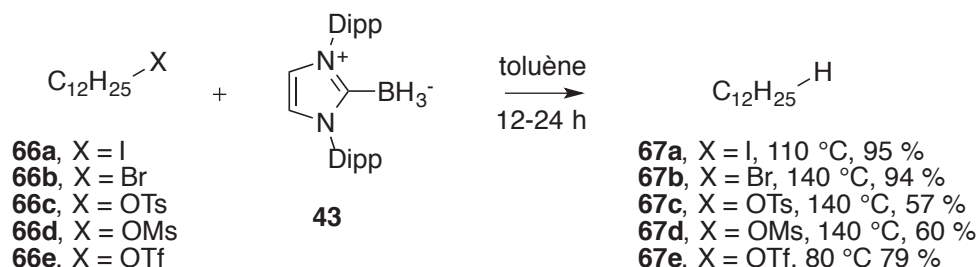


Schéma 1.29 : Exemples de réductions d'halogénures ou de sulfonates de dodécyles en dodécane par un NHC-borane

Le mécanisme de réduction est vraisemblablement ionique puisque l'ajout d'initiateur comme le peroxyde de *tert*-Butyle n'améliore pas le rendement de la réaction.

Lindsay et McArthur ont montrés que l'activation des cétones par un acide de Lewis tel que le trifluorure de bore ou le triflate de scandium permet la réduction des cétones par des NHC-boranes. Il est même possible d'induire une asymétrie lors de la réduction en utilisant un NHC-borane comme **68** on obtient l'alcool avec un excès énantiomérique de 84 % (Schéma 1.30).^[51]

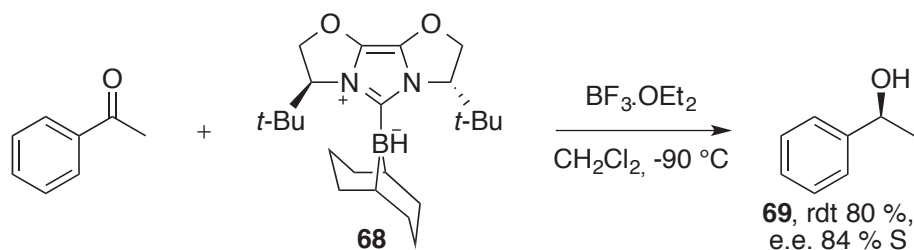


Schéma 1.30 : Réduction asymétrique d'une cétone activée avec un acide de Lewis par un NHC-borane

L'activation de la cétone peut aussi se faire avec du gel de silice^[52] ou de l'acide acétique^[53] celui-ci n'étant pas actif vis-à-vis des NHC-boranes.^[38] Grace à un plus grand pouvoir σ -donneur des MIC par rapport aux NHC les MIC-Boranes sont de meilleurs réducteurs. De même, les anions boryles borohydrures sont encore plus réactifs et permettent une meilleure conversion des halogénures.^[54]

La synthèse de nouveaux NHC-boranes minimalistes^[55] tel que **6** et l'étude de leur nucléophilie^[56] montre un plus grand pouvoir réducteur que les premiers NHC-boranes comme **43** et la possibilité de les utiliser pour la formation d'amine à partir d'imine. L'utilisation de **6** est particulièrement intéressante car il ne réagit pas suffisamment rapidement avec les carbonyles. On peut donc former *in-situ* l'imine puis l'activer sous forme d'iminium avec l'acide acétique pour enfin le réduire avec le NHC-borane (Schéma 1.31).

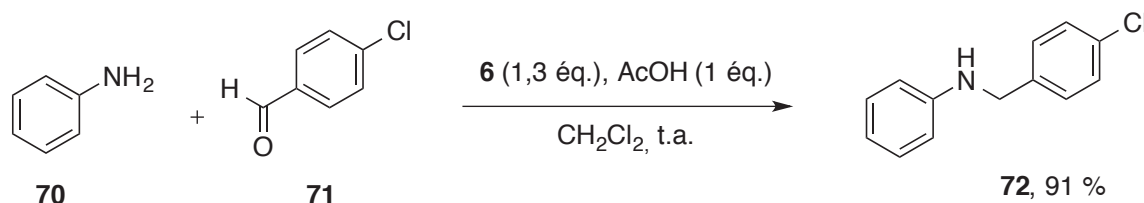


Schéma 1.31 : Exemple d'amination réductive « *one-pot* » d'un aldéhyde en présence d'un NHC-borane

Selon le même mode opératoire d'activation par un acide de Brønsted puis transfert d'hydrure par le NHC-borane l'équipe de Sun a pu réduire des *tert*-butylsulfonyl cétimines asymétriques avec de bons rendements et une bonne énantiosélectivité.^[57]

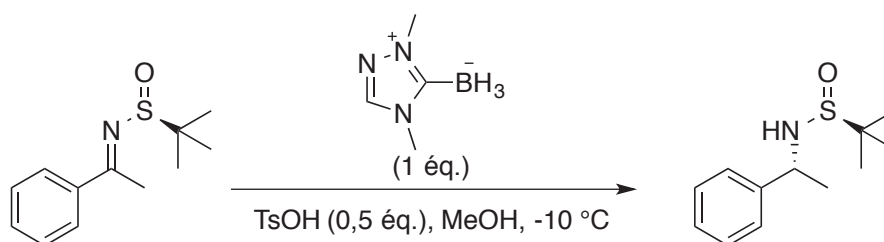


Schéma 1.32 : Réduction de *tert*-butylsulfonyl cétimine, en présence de TsOH, par un NHC-borane

Les groupements présent sur le NHC-borane influenceront sur l'efficacité de la réaction, ainsi le NHC-borane encombré **43** ne produit aucune conversion. Celle-ci s'améliore avec des groupements moins encombrants comme des méthyles (**6**) ou des isopropyles. Cette méthode de réduction permet de s'affranchir des réducteurs habituels tel que des hydrures métalliques ou des complexes métalliques.

Les paires frustrées de Lewis peuvent activer l'hydrogène.^[15] En utilisant le NHC-Borénium **74** comme acide de Lewis et une imine **73** en tant que base, lors de l'activation de l'hydrogène par cette FLP on forme l'iminium et un NHC-borane. Le NHC-borane ainsi formé transfère l'hydrure à l'iminium et forme l'amine **75** (Schéma 1.33).^[58]

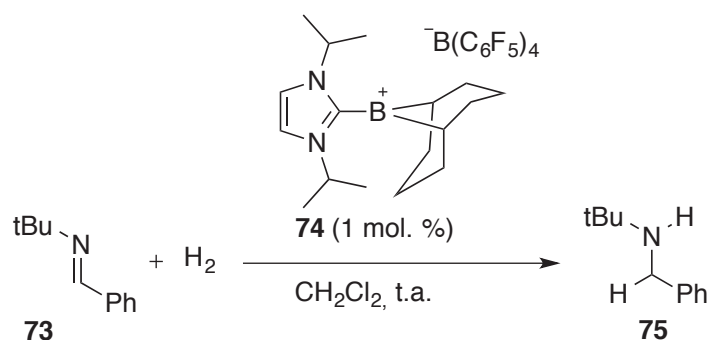


Schéma 1.33 : Réduction d'imines *via* une paire frustrée de Lewis

Le borénium **74** est alors régénéré lors de cette étape de transfert d'hydrure vers l'iminium.

1.3.2.2. Transmétallation

Contrairement aux dérivés alkyles, les halogénures ou triflates d'aryles ne peuvent pas être réduits directement par les NHC-boranes (cf. Schéma 1.29 et Schéma 1.31). Cependant en présence de diacétate de palladium et de bis(diphényldiphosphino) férrocène il est possible de réduire l'iodoacétone par le NHC-borane **76** (Schéma 1.34).^[50]

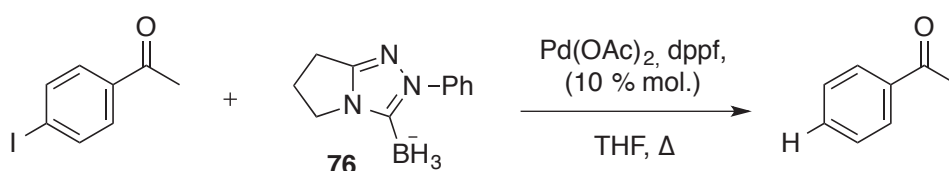


Schéma 1.34 : Réduction d'halogénure d'aryle par un NHC-borane catalysée par le palladium

Sur le même principe de transfert assisté par du palladium, les NHC-boranes peuvent participer à un couplage de Suzuki-Miyaura pour transférer un groupement alkyle ou aryle vers un composé halogéné ou triflé (Schéma 1.35).^[50,59]

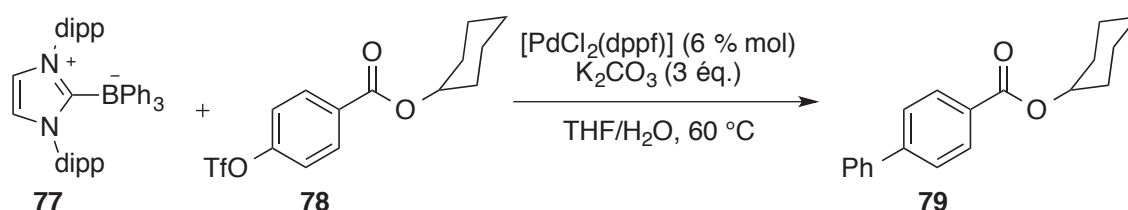


Schéma 1.35 : Couplage de Suzuki-Miyaura assisté par un NHC-borane

Dans un premier temps, il a été proposé une dissociation du NHC-borane et un possible transfert du NHC du bore vers le métal. Plus récemment Nerkar et Curran ont utilisé des NHC-difluoro-(aryl)-boranes avec des faibles quantités de palladium pour former des liaisons C-C avec des boro-aryles.^[60] Cette étude confirmera le passage par un borane libre lors des couplages précédemment décrits.

Comme l'ont montré Li et Curran, l'insertion de l'hydruure des NHC-boranes dans des complexes de rhodium est aussi possible.^[61] Cette réaction permet la formation de liaisons bore-carbone en faisant réagir un NHC-borane avec un composé diazocarbonylé en présence d'un catalyseur au rhodium.

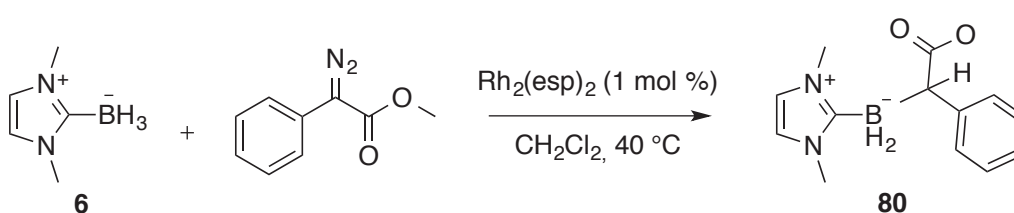


Schéma 1.36 : Insertion d'un carbène dans la liaison B-H d'un NHC-borane catalysée par un complexe de rhodium

Les auteurs proposent un mécanisme concerté passant par un intermédiaire à trois centres (Figure 1.4).

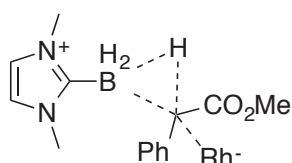


Figure 1.4 : Intermédiaire réactionnel pour l'insertion de la liaison B-H

Après la formation d'un carbène de rhodium à partir du composé diazo et le complexe métallique, un hydruure du NHC-borane est transféré au carbène pour former la liaison C-H, la formation de la liaison C-B libre et régénère le complexe métallique. En fonction des composés jusqu'à deux insertions seront possibles.

1.3.2.3. Transfert de boryles ou de silyles catalysé par des NHC

Les diboranes^[62] et les silylboranes^[63] peuvent être fonctionnalisés par des NHC. Si cette addition est faite en présence d'une énone (accepteur de Michael) il est possible d'obtenir une β -borylation (composé **81**, Schéma 1.37)^[64-66] ou une β -silylation (composé **82**, Schéma 1.39)^[67] en absence de complexe métallique.

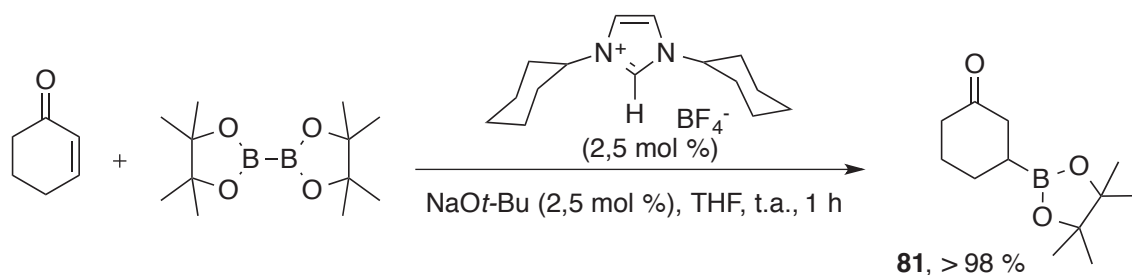


Schéma 1.37 : β-borylation d'une énone catalysée par un NHC

Le mécanisme proposé commence par l'activation du diborane par le NHC, formé *in-situ* par déprotonation du sel d'imidazolium, polarisant la liaison B-B. Une addition 1,4 de Michael sur l'énone est alors possible, la libération du NHC s'accompagne d'un transfert du borénium et la formation d'un énolate. Le produit est ensuite obtenu après un traitement aqueux.^[64]

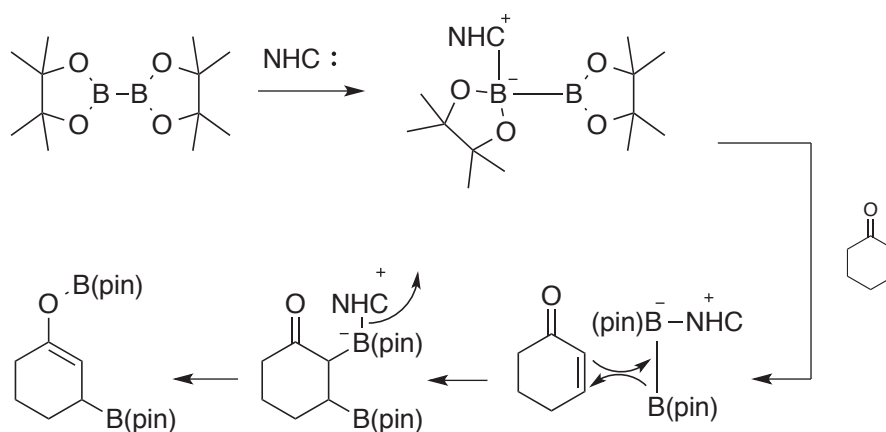


Schéma 1.38 : Mécanisme d'activation et d'addition conjuguée d'un diborane à une énone

De même pour les silylboranes où aucun transfert de bore ne sera observé, seul le produit silylé est obtenu.

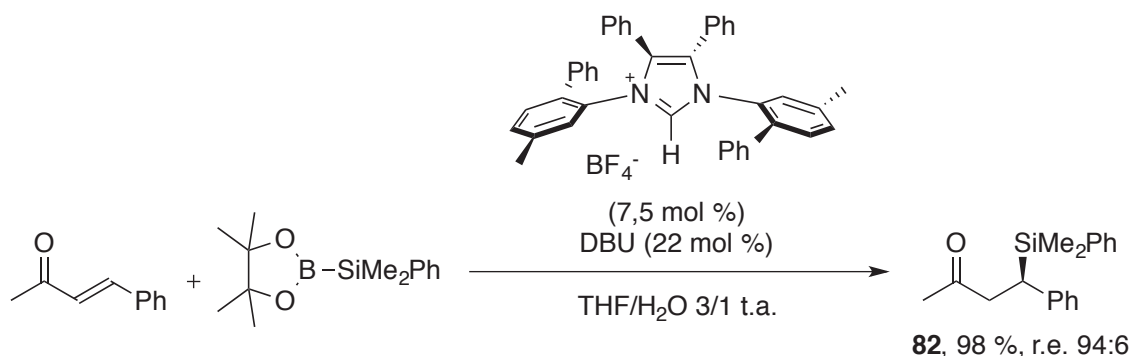


Schéma 1.39 : β-silylation d'une énone catalysée par un NHC

Dans le cas de la borylation comme de la silylation des substrats cyclique ou acyclique peuvent être fonctionnalisés. L'utilisation de NHC chiraux peut induire une énantiosélectivité comme dans le cas de **82** où un ratio énantiomérique de 94 : 6 est obtenu.

1.3.2.4. Hydroboration d'alcènes et d'alcynes

L'hydroboration des liaisons multiples par les boranes est l'une des réactions fondamentales de la chimie du bore.^[68,69] Elle se produit en règle générale par la complexation d'un borane sur une double liaison, dans le cas des alcènes, pour former un adduit alcène-borane de courte durée de vie. Cet intermédiaire se transforme rapidement en un composé alkylborane. Dans le cas des NHC-boranes la liaison C-B extrêmement stable ne permet pas l'échange avec la liaison éthylénique. Il est cependant possible de libérer un site de coordination sur le bore en faisant réagir le NHC-borane avec un acide fort^[70] ou de l'iode^[71] qui pourra ensuite réagir avec l'alcène (Schéma 1.40).

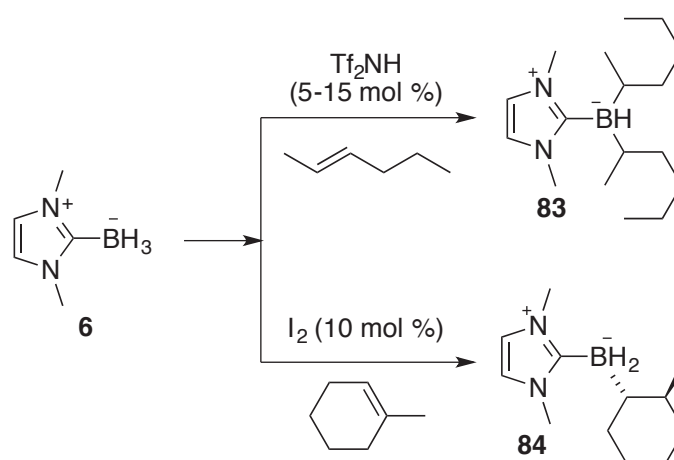


Schéma 1.40 : Hydroboration d'alcènes par un NHCB activé par un acide fort ou de l'iode

Le fragment NHC ne se décoordine pas du borane et reste dans le produit final qui sera un produit de *syn*-addition comme pour les hydroborations « normales » (cf. produit **84** Schéma 1.40).^[71]

Le nombre d'hydroborations possible est dépendant du mode d'activation du NHC-borane, dans le cas du triflimide le produit de bishydroboration (cf. produit **83** Schéma 1.40) sera majoritaire. Au contraire la voie d'activation iodée favorisera une monohydroboration mais aussi une plus grande variété d'alcènes comme des alcènes cycliques ou tétrasubstitués.^[72]

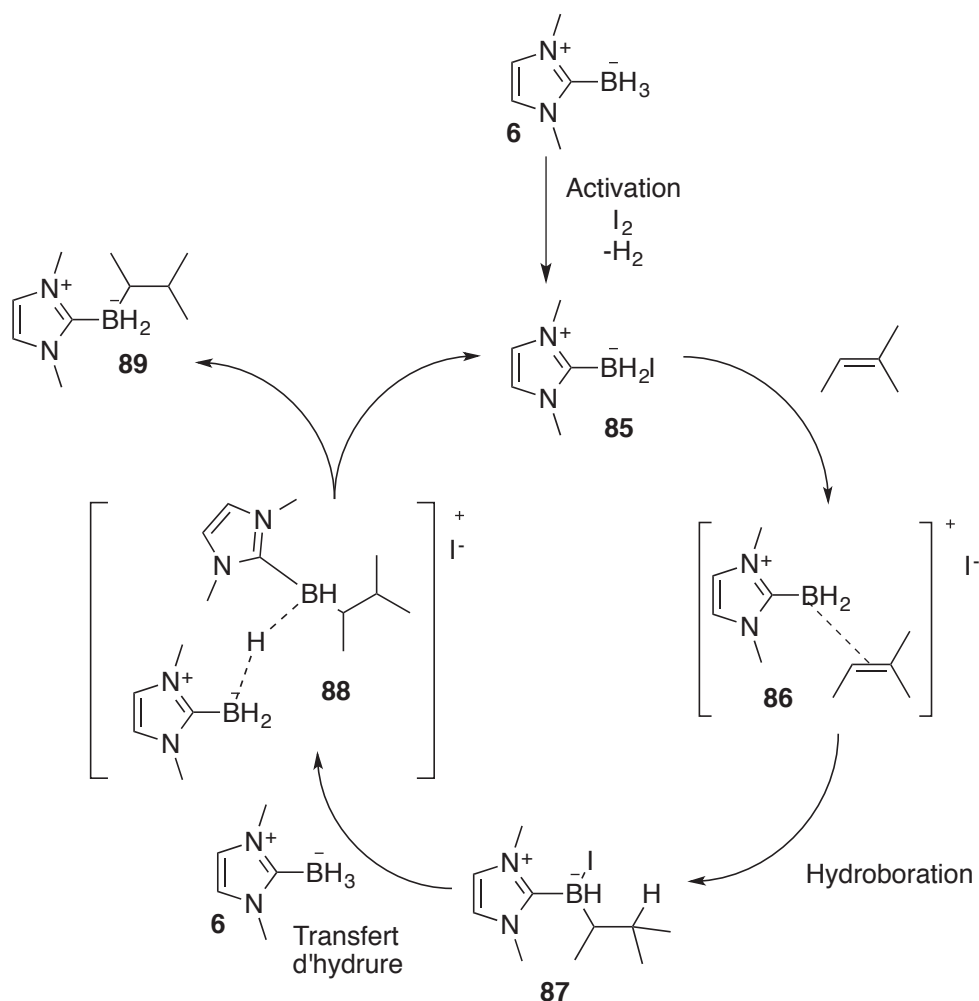


Schéma 1.41 : Mécanisme d'hydroboration du 2-méthyl-2-butène en présence de diiode

L'activation du NHC-borane **6** par l'iode forme le composé **85** stable en solution mais sensible aux nucléophiles^[42] et possiblement aux alcènes. Il se forme alors le composé **87** par hydroboration de l'intermédiaire **86** qui subit rapidement réaddition de l'iodure. En présence du NHC-borane **6** l'espèce pontée transitoire **88** se forme par transfert d'hydruure et substitution sur l'atome de bore de **87**^[70] puis libère le produit d'hydroboration **89** et régénère le NHC-borane activé **85**.

Des hydroborations intramoléculaires sont aussi observées avec des NHC-borane porteur de substituants propylène ou butylène.^[71,73] Dans un premier temps Parrain montre la possibilité de former des NHC-boranes bicycliques en présence de rhodium (Schéma 1.42).^[73]

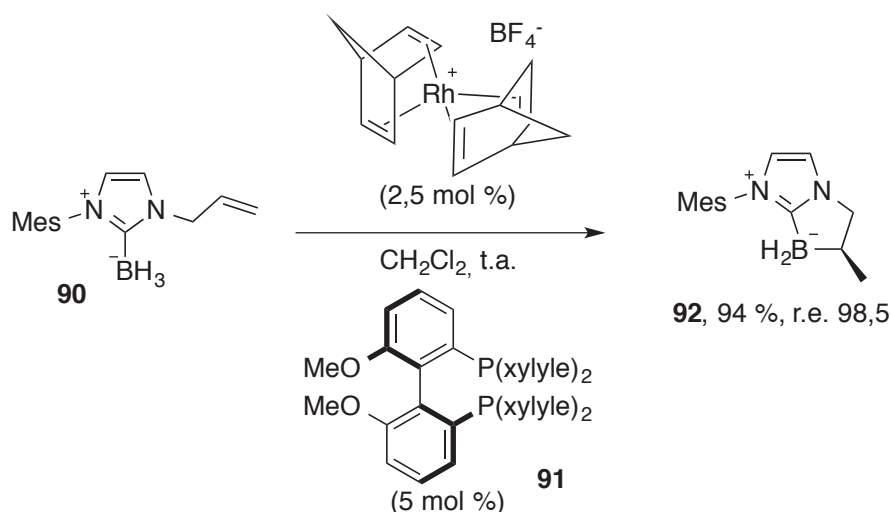


Schéma 1.42 : Hydroboration intramoléculaire d'un NHC-borane catalysée par un complexe de rhodium

L'activation de la liaison B-H par le rhodium se fait par la formation d'un complexe de Shimoi.^[74] L'utilisation de ligands chiraux permet dans certains cas une régiosélectivité allant jusqu'à 100 %. De très bonnes conversions sont observées, par exemple dans le cas du NHC-borane **90** en présence de tétrafluoroborate de rhodium (I) bis(norbornadiène) cationique et de 5 % molaire du ligand biphenyle chiral **91** les auteurs obtiennent 94 % de conversion avec un ratio-énantiomérique de 98,5 : 1,5. Cette réaction est cependant limitée aux cycles à 5 chaînons.

Par la suite l'équipe de Curran décrit la formation de cycle à 6 centres en absence de complexe métallique en utilisant la voie de l'iode précédemment évoquée (Schéma 1.43).^[71]

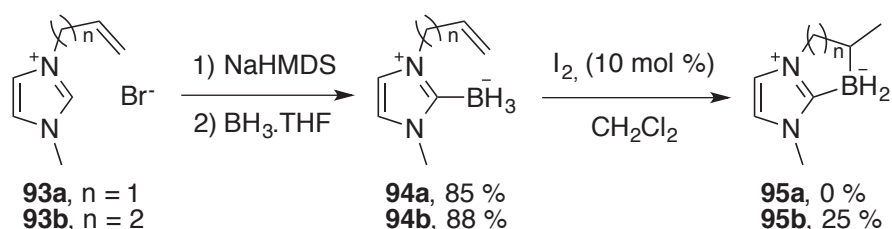


Schéma 1.43 : Hydroboration intramoléculaire de NHC-borane catalysée par l'iode

La formation du NHC-borane se fait par déprotonation du sel d'imidazolium/ coordination du borane. Aucune compétitivité entre l'hydroboration de l'éthylénique en bout de chaîne et la complexation du bore au carbène n'est observée, seul le NHC-borane est obtenu. Ensuite le traitement du NHC-borane obtenu par de l'iode permet l'activation du borane comme précédemment expliqué pour envisager l'hydroboration intramoléculaire et la cyclisation. Cette méthode vient donc en complément de la catalyse au rhodium qui ne permet pas d'obtenir des cycles à 6 centres.

Récemment Curran a montré la possible hydroboration d'arynes.^[75] Les NHC-boranes sont suffisamment stable pour supporter les conditions de formation *in-situ* des arynes. Après formation de l'aryne celui-ci réagit rapidement avec le NHC-borane pour former le produit d'hydroboration.

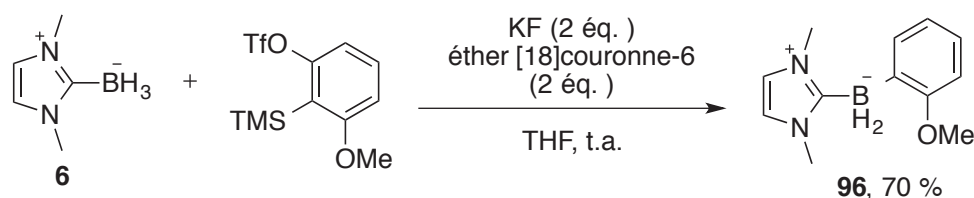


Schéma 1.44 : Hydroboration par un NHC-borane d'un aryne généré *in-situ* et formation d'un aryle borane

La formation de l'aryne se fait selon les conditions de Kobayachi *et al.* d'élimination induite par un fluorure d'un triméthylsilyl en ortho d'un triflate sur un aromatique.^[76] Une addition nucléophile sur le benzyne ainsi formé serait possible avec l'hydruire du NHC-borane comme « nucléophile » pour obtenir le produit d'hydroboration tel que **96**.

La formation d'un benzyne par hexadéhydro-Diels-Alder (HDDA)^[77,78] décrite simultanément par Johnson et Ueda en 1997 se fait à partir de triynes. Le chauffage de triynes dans un solvant approprié induit la cycloaddition de Diels-Alder. Après sa formation le benzyne intermédiaire peut alors réagir avec différents réactifs. Les NHC-boranes ne réagissant pas avec les arynes, sauf si activation avec un acide ou de l'iode, ils sont donc des réactifs intéressants pour l'hydroboration de ces intermédiaires.

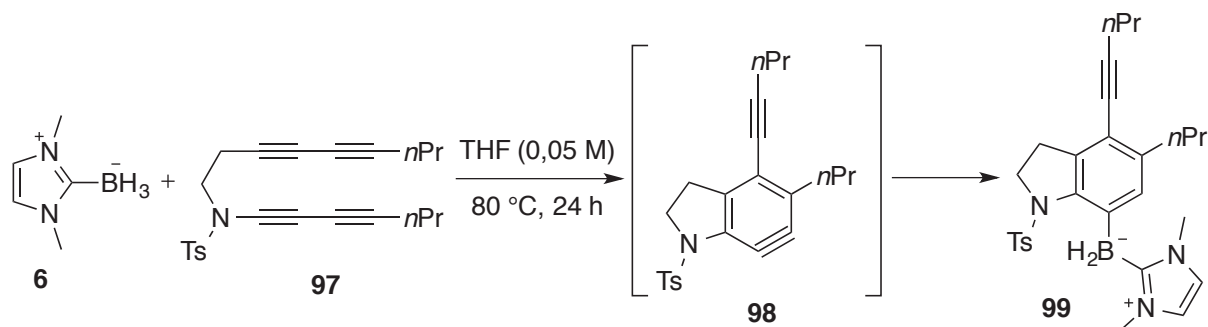


Schéma 1.45 : Hydroboration d'un intermédiaire aryne formé par HDDA avec un NHC-borane non activé

Le tétrayne **97** ne réagit pas présence du NHC-borane **6** à température ambiante. Le chauffage du milieu réactionnel induit la Diels-Alder intramoléculaire et forme l'intermédiaire benzyne **98**, le NHC-borane **6** réagit rapidement selon une addition nucléophile pour donner le produit d'hydroboration **99**. Selon les précurseurs employés l'hydroboration sera plus ou

moins régiosélective mais se fera toujours sur la triple liaison du benzyne intermédiaire (Schéma 1.45).

1.3.2.5. Réactivité radicalaire

La complexation d'un NHC au borane BH_3 abaisse l'énergie de la liaison B-H. Celle-ci est calculée à 111,7 kcal/mol dans le cas du borane libre, 109,9 kcal/mol pour le complexe avec le THF et 80,2 kcal/mol pour le NHC-borane **43** au niveau de calcul B3LYP/LACVP*.^[46] Cet abaissement de l'énergie de liaison est vraisemblablement dû au fort pouvoir π -accepteur des NHC. Cette diminution de l'énergie de liaison la rapproche des valeurs observées pour les donneurs d'hydrogène conventionnels tels que les hydrures de trialkylétain (74 kcal/mol pour $\text{Bu}_3\text{Sn-H}$), les hydrures de silicium (77 kcal/mol (Me_3Si) $_3\text{Si-H}$) ou les trialkyl de germanium ($\text{Bu}_3\text{Ge-H}$ 89 kcal/mol).^[79] Il est donc possible de former des radicaux NHC-boryles par l'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical.

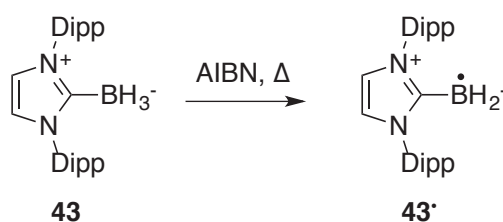


Schéma 1.46 : Formation de radical NHC-boryles par arrachement d'un hydrogène

L'énergie de la liaison B-H des NHC-boranes n'est que faiblement influencée par les substituants du NHC. Avec des groupements électrodonneurs elle est calculée à 78,1 kcal/mol pour le NHC-borane **101** et 80,5 kcal/mol dans le cas du NHC-borane **102** porteurs de groupements électroattracteurs (Figure 1.5).

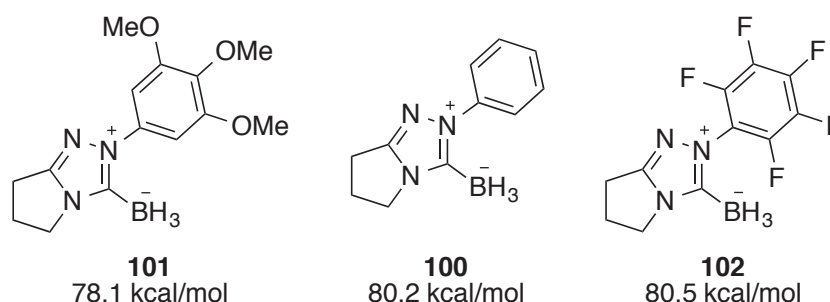


Figure 1.5 : Influence des groupements du NHC-borane sur l'énergie de la liaison B-H calculée au niveau B3LYP/LACVP*

Ces valeurs calculées sont à considérer avec prudence, dans le cas de **43**, la détermination expérimentale de l'énergie de liaison B-H est de 88 soit 8 kcal/mol supérieur à la valeur

calculée. L'étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) met en évidence pour **43•** un radical plat de type π ainsi que des constantes de couplage hyperfin de séparation petite pour $\alpha(^{11}\text{B})$ et plus grande pour $\alpha(\text{N})$, ce qui suggère une participation du NHC avec un délocalisation de l'électron non-apparié sur celui-ci.^[48]

Réduction des xanthates

Les premières utilisations de NHC-borane dans des réactions radicalaires ont été pour la réduction de xanthates.^[46] Différentes conditions réactionnelles ont été envisagées, soit dans le benzène à reflux en présence d'AIBN ou alors à température ambiante avec du triéthylborane (Schéma 1.47).

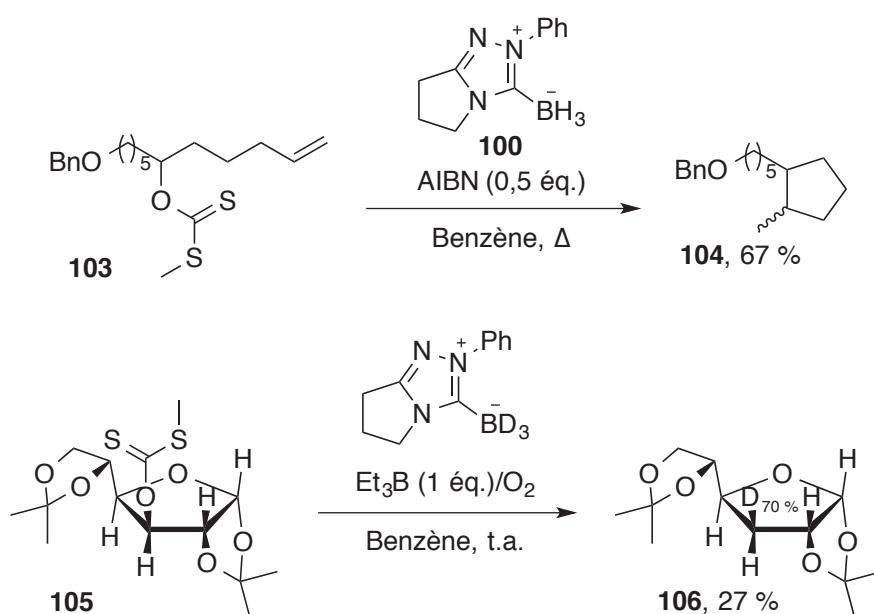


Schéma 1.47 : Réductions de xanthates par des NHC-boranes initiées avec de l'AIBN

Plusieurs réactions de réductions avec différentes quantités d'AIBN comme pour la formation de **104** ont montré l'importance de l'amorceur radicalaire, en effet en l'absence de celui-ci aucune réaction n'est observée. Dans le cas de la réduction du sucre **105** par l'équivalent deutérée de **100** amorcée par le couple $\text{Et}_3\text{B}/\text{O}_2$ à température ambiante, seulement 27 % de rendement est obtenu contre 60 % avec **100**. De plus, les auteurs déterminent par RMN ^1H que **106** contient 70 % de deutérium à la position de désoxygénation. La baisse de rendement observée étant certainement due à un effet isotopique. Ces résultats confirment une réactivité radicalaire.

L'utilisation des NHC-boranes minimalistes **6** et **107**, dits de seconde génération, (Figure 1.6) permet d'améliorer les rendements de réaction tout en diminuant la quantité de réactif engagé puisque un seul équivalent de **6** suffit pour réduire **105** en **106**.^[55]

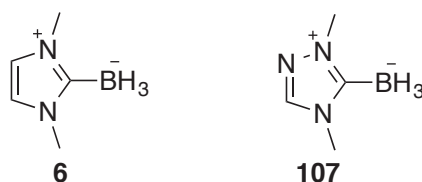


Figure 1.6 : NHC-boranes minimalistes de seconde génération

Cette meilleure réactivité est principalement due à une meilleure accessibilité du borane en comparaison avec, par exemple, **43**.

Hydroxyméthylation

Le NHC-borane **6** peut aussi servir de médiateur dans la réaction d'hydroxyméthylation d'iodures d'alkyles ou d'arènes.^[80] L'utilisation de monoxyde de carbone (CO) comme source de carbone C1 et de quantité catalytique d'AIBN. Dans le cas de substrats dihalogénés, **108**, la réaction est régiosélective et ne se fait que sur la liaison C-I (Schéma 1.48).

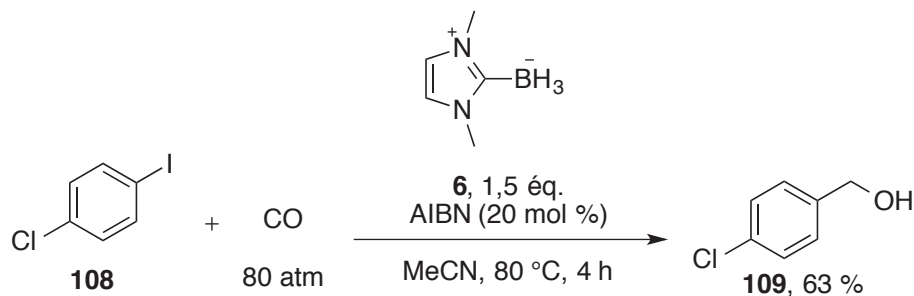


Schéma 1.48 : Hydroxyméthylation d'halogénure d'arène par le monoxyde de carbone en présence d'un NHC-borane amorcée par l'AIBN

En présence d'AIBN l'iodoaryle **108** forme un radical aryle qui réagit avec CO pour former un radical acyle. Celui-ci arrache un atome d'hydrogène à **6** et forme l'aldéhyde **110** et **6•**. Le radical **6•** entretient le cycle en formant de nouveaux radicaux avec **108** et produit l'iodure de **6**, **111**. L'alcool **109** est formé par réduction de **110** par transfert d'hydrure avec **111** (Schéma 1.49). De plus, une réaction de couplage en présence d'un alcène terminal porteur de groupement électroattracteur est possible et permet l'obtention de cétones asymétriques.

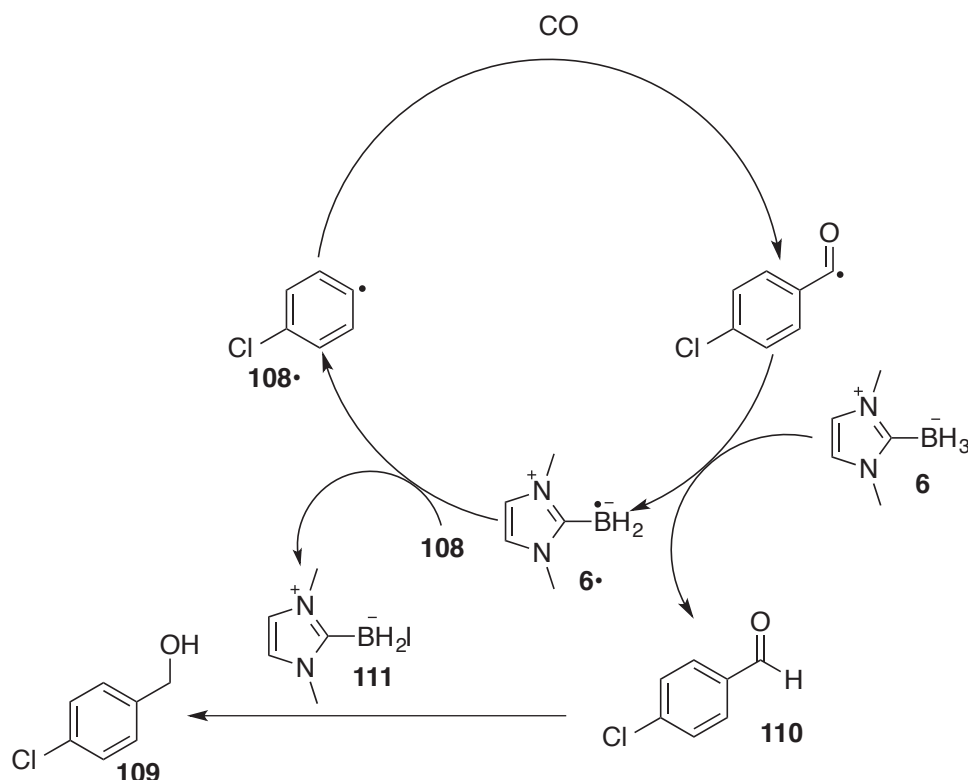


Schéma 1.49 : Mécanisme d'hydroxyméthylation d'halogénure d'aryle par CO en présence de **6** amorcé par l'AIBN

Réactions de polymérisation

En plus des réactions de réduction ou de fonctionnalisation, les radicaux NHC-Boryles peuvent aussi servir à amorcer des réactions de polymérisation. En effet la vitesse d'addition des radicaux NHC-Boryles sur des liaisons appauvries en électron est suffisamment grande pour considérer leur utilisation dans de tels processus.

Dans le cas des réactions de photopolymérisation différents mécanismes de formation du radical amorceur sont possibles. Le système photoamorceur peut-être composé d'un ou plusieurs composant. Dans le cas de système monocomposé la rupture homolytique d'une liaison conduit à la formation des radicaux il s'agit d'un mécanisme de type I. Les systèmes amorceurs de type II sont composés de deux réactifs un photoamorceur et un co-amorceur. D'autres systèmes, multi-composants, plus complexes sont aussi envisageables.^[81]

Sous irradiation UV, les NHC-boranes peuvent donc servir de co-amorceur dans des systèmes de photoamorçage de type II.^[82–85] Mais aussi dans le cas de certains sulfures de NHC-boranes comme photoamorceurs de type I.^[86] Enfin, il est aussi possible d'adapter des systèmes pour utiliser les NHC-boranes dans des conditions d'irradiations visible.^[87]

Co-amorceur

Comme les amines-boranes,^[88] les NHC-boranes peuvent servir de co-amorceurs dans des systèmes photoamorceurs de type II pour la photopolymérisation des acrylates. Les

systèmes amorceurs de type II sont des systèmes bicomposants. Une réaction d'arrachement d'hydrogène par l'état excité d'un photoamorceur à un donneur d'hydrogène, le co-amorceur, génère des radicaux amorceurs.^[81] Les premières photopolymérisations d'acrylates avec des NHC-boranes utilisent la benzophénone comme photoamorceur (Schéma 1.50).^[82]

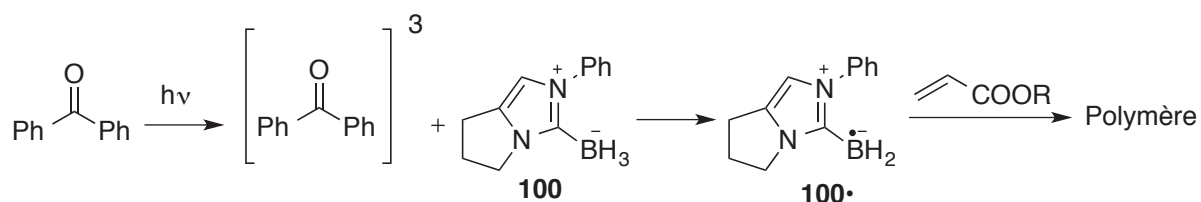


Schéma 1.50 : Réaction de polymérisation des acrylates initiée par un système amorceur de type II benzophénone/NHC-borane

Un avantage majeur de l'utilisation des NHC-boranes comme co-amorceurs, en plus d'améliorer la vitesse et la conversion des monomères est la possibilité de travailler sous air.^[83,84] La grande variété de NHC-borane à disposition permet aussi de polymériser des acrylates en solution dans l'eau. En utilisant le NHC-borane hydrosoluble **107** avec des photoamorceurs hydrosolubles : Eosine-Y, camphorquinone ou des xanthones, il est possible de polymériser l'acrylate d'hydroxyéthyle en solution dans l'eau.^[85]

Photoamorceurs de type I

Le développement des nouveaux sulfures de NHC-boryles (Schéma 1.28) a permis l'exploitation de la plus faible énergie de dissociation de la liaison B-S (45-60 kcal/mol).^[86] Sous irradiation UV ($\lambda < 330$ nm) il est possible de cliver de manière homolytique la liaison B-S de **112** pour former des radicaux NHC-Boryles et thiyles. L'amorçage de la réticulation de l'acrylate modèle triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) se fait ensuite principalement par les radicaux NHC-Boryles, les radicaux thiyles étant plus électrophiles ils ne réagissent que très peu avec les acrylates pauvres en électrons et participent faiblement à l'amorçage de la polymérisation.

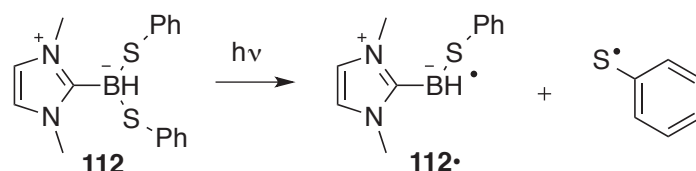


Schéma 1.51 : Rupture homolytique de la liaison B-S sous irradiation UV de **112**

Amorçage visible

L'utilisation des longueurs d'onde visibles pour l'amorçage de réactions de polymérisation avec les NHC-boranes nécessite l'ajout de colorant au système afin d'exploiter ces longueurs d'onde. Des systèmes tri-composants acridine orange (colorant)/disulfure/NHC-borane permettent la formation de radicaux NHC-Boryles efficaces pour la photopolymérisation des acrylates sous irradiation visible.^[87] Ces systèmes seront abordés plus en détail dans le Chapitre 4 de ce manuscrit.

1.4. Conclusion

Les NHC-boranes sont des composés aux nombreuses propriétés, possèdent une réactivité qui leur est propre et différente des boranes libres. Comme le montre cette étude bibliographique les domaines d'applications connus sont déjà vastes et variés. Ils peuvent être fonctionnalisés, être utilisés comme réactif pour réduire des liaisons carbonyles ou imines, être des catalyseurs dans des réactions de couplage ou encore être à l'origine de radicaux boryles applicables à des réactions organiques comme la réduction des xanthates ou encore être utilisés dans des réactions de polymérisation. Ces champs d'applications sont étendus dans ces travaux à la synthèse de nanoparticules métalliques et aussi à l'amorçage de polymérisation de monomères en émulsion.

1.5. Références bibliographiques

- [1] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [2] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. Henrique Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, *1996*, 2019–2028.
- [3] A. J. A. Iii, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **2000**, *131*, 251–265.
- [4] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28–29.
- [5] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.
- [6] P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2010**, *29*, 3987–3990.
- [7] J. van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, A. L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2798–2811.
- [8] A. W. Taylor, K. R. J. Lovelock, R. G. Jones, P. Licence, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1463–1470.
- [9] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160–2161.
- [10] C. Y. Tang, W. Smith, A. L. Thompson, D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1359–1362.
- [11] S. Gardner, T. Kawamoto, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **2015**, DOI 10.1021/acs.joc.5b01682.
- [12] D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *352*, 143–150.
- [13] J.-H. Su, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3059–3062.
- [14] D. Banerjee, C. Besnard, E. P. Kündig, *Organometallics* **2012**, *31*, 709–715.
- [15] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437.
- [16] M. M. Brahmi, J. Monot, M. Desage-El Murr, D. P. Curran, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6983–6985.
- [17] N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098–9100.
- [18] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785–789.
- [19] X. Zheng, G. E. Herberich, *Organometallics* **2000**, *19*, 3751–3753.

- [20] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4009–4012.
- [21] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 12199–12206.
- [22] I. I. Padilla-Martínez, F. J. Martínez-Martínez, A. López-Sandoval, K. I. Girón-Castillo, M. A. Brito, R. Contreras, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1547–1553.
- [23] I. I. Padilla-Martínez, M. D. J. Rosalez-Hoz, R. Contreras, S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 343–346.
- [24] K. Okada, R. Suzuki, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2069–2070.
- [25] B. Wrackmeyer, A. Badshah, E. Molla, A. Mottalib, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 98–102.
- [26] B. Wrackmeyer, H. Maisel, W. Milius, A. Badshah, E. Molla, A. Mottalib, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 45–50.
- [27] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239.
- [28] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [29] J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, S. J. Geib, D. P. Curran, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 709–712.
- [30] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447.
- [31] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432.
- [32] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14370–14372.
- [33] Y. Wang, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, J. C. Smith, G. H. Robinson, *Organometallics* **2012**, *31*, 791–793.
- [34] L. B. de Oliveira Freitas, P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Organometallics* **2013**, *32*, 6635–6638.
- [35] G. Bittner, H. Witte, G. Hesse, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *713*, 1–11.
- [36] M. Tamm, T. Lügger, F. E. Hahn, *Organometallics* **1996**, *15*, 1251–1256.
- [37] C. Lambert, I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, *Organometallics* **1996**, *15*, 452–455.
- [38] A. Solov'yev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15072–15080.
- [39] A. Solov'yev, E. Lacôte, D. P. Curran, *Dalton Trans.* **2012**, *42*, 695–700.

- [40] K. Nagura, S. Saito, R. Fröhlich, F. Glorius, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7762–7766.
- [41] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7038–7041.
- [42] J. Monot, A. Solovyeu, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169.
- [43] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592.
- [44] A. Jana, R. Azhakar, G. Tavčar, H. W. Roesky, I. Objartel, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3686–3689.
- [45] P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8350–8360.
- [46] S.-H. Ueng, M. Makhlouf Brahmi, É. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082–10083.
- [47] J. Hioe, A. Karton, J. M. L. Martin, H. Zipse, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 6861–6865.
- [48] S.-H. Ueng, A. Solovyeu, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262.
- [49] X. Pan, A.-L. Vallet, S. Schweizer, K. Dahbi, B. Delpech, N. Blanchard, B. Graff, S. J. Geib, D. P. Curran, J. Lalevée, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10484–10491.
- [50] Q. Chu, M. Makhlouf Brahmi, A. Solovyeu, S.-H. Ueng, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 12937–12940.
- [51] D. M. Lindsay, D. McArthur, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2474–2476.
- [52] T. Taniguchi, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4540–4543.
- [53] V. Lamm, X. Pan, T. Taniguchi, D. P. Curran, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 675–680.
- [54] K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S.-H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11449–11451.
- [55] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3002–3005.
- [56] M. Horn, H. Mayr, E. Lacôte, E. Merling, J. Deaner, S. Wells, T. McFadden, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 82–85.
- [57] T. Liu, L. Chen, Z. Sun, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11441–11446.
- [58] J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731.
- [59] J. Monot, M. M. Brahmi, S.-H. Ueng, C. Robert, M. D.-E. Murr, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4914–4917.

- [60] S. Nerkar, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2015**, DOI 10.1021/acs.orglett.5b01101.
- [61] X. Li, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12076–12081.
- [62] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785–789.
- [63] C. Kleeberg, C. Borner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2799–2806.
- [64] K. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- [65] K. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12766–12766.
- [66] H. Wu, S. Radomkit, J. M. O'Brien, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8277–8285.
- [67] J. M. O'Brien, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7712–7715.
- [68] M. Zaidlewicz, in *Compr. Organomet. Chem.* (Ed.: G.W.G.A.S.W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, pp. 143–160.
- [69] K. Smith, A. Pelter, in *Compr. Org. Synth.* (Ed.: B.M.T. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 703–731.
- [70] A. Prokofjevs, A. Boussonnière, L. Li, H. Bonin, E. Lacôte, D. P. Curran, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12281–12288.
- [71] X. Pan, A. Boussonnière, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14433–14437.
- [72] A. Boussonnière, X. Pan, S. J. Geib, D. P. Curran, *Organometallics* **2013**, *32*, 7445–7450.
- [73] M. Toure, O. Chuzel, J.-L. Parrain, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17892–17895.
- [74] M. Shimoi, S. Nagai, M. Ichikawa, Y. Kawano, K. Katoh, M. Uruichi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11704–11712.
- [75] T. Watanabe, D. P. Curran, T. Taniguchi, *Org. Lett.* **2015**, DOI 10.1021/acs.orglett.5b01480.
- [76] Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1211–1214.
- [77] A. Z. Bradley, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9917–9918.
- [78] K. Miyawaki, R. Suzuki, T. Kawano, I. Ueda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3943–3946.
- [79] C. Chatgililoglu, M. Newcomb, in *Adv. Organomet. Chem.* (Ed.: R.W. and A.F. Hill), Academic Press, **1999**, pp. 67–112.
- [80] T. Kawamoto, T. Okada, D. P. Curran, I. Ryu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2144–2147.
- [81] J.-P. Fouassier, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**.
- [82] M.-A. Tehfe, M. Makhlouf Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2261–2267.

- [83] M.-A. Tehfe, J. Monot, M. M. Brahmi, H. Bonin-Dubarle, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, J.-P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 625–631.
- [84] J. Lalevée, S. Telitel, M. A. Tehfe, J. P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5958–5961.
- [85] M.-A. Tehfe, J. Monot, M. Malacria, L. Fensterbank, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, J. Lalevée, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 92–95.
- [86] S. Telitel, A.-L. Vallet, S. Schweizer, B. Delpech, N. Blanchard, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. P. Curran, M. Robert, E. Lacôte, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16938–16947.
- [87] S. Telitel, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, T. Tschamber, N. Blanchard, J. P. Fouassier, M. Lelli, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2013**, *46*, 43–48.
- [88] J. Lalevée, M. A. Tehfe, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9057–9062.

Chapitre 2 : Etude bibliographique de la photopolymérisation en milieu aqueux dispersé

2.1. Introduction	59
2.2. Généralités	59
2.3. Principe de la polymérisation en émulsion.....	60
2.3.1. Phase de nucléation	61
2.3.2. Phase de croissance	62
2.3.3. Phase de terminaison	63
2.4. Photopolymérisation en milieu dispersé	63
2.4.1. Photopolymérisation en milieu dispersé	65
2.4.2. Polymérisation en microémulsion	69
2.4.3. Polymérisation en miniémulsion	73
2.4.4. Polymérisation en émulsion	84
2.5. Conclusions	92
2.6. Références bibliographiques	95

2.1. Introduction

Ce chapitre bibliographique se compose de deux grandes parties. La première présente le principe et la théorie de la polymérisation dite en émulsion ainsi que certains des cas particuliers dépendant des conditions réactionnelles de ce type de système. La deuxième partie, présente quelques exemples de travaux de photopolymérisation en milieu aqueux dispersé. Les principaux aspects des différentes techniques y seront présentés et discutés.

2.2. Généralités

On parle de polymérisation en émulsion aqueuse lorsque le monomère à polymériser est dispersé dans une phase aqueuse dite phase continue dans laquelle il est peu soluble. Cette technique de polymérisation présente différents avantages propres aux conditions opératoires : i) l'eau est abondante, peu onéreuse, non toxique et est un très bon dispersant thermique, ii) les vitesses et degrés de polymérisation sont plus élevés qu'en polymérisation en masse ou en solution, iii) la viscosité des produits obtenus est peu élevée même à forte concentration de polymère, et iv) les latex obtenus peuvent être utilisés dans de nombreux domaines : cosmétiques, adhésifs, revêtements, etc.^[1]

En polymérisation en émulsion le système initial, instable, est constitué d'une phase continue, l'eau et d'une phase dispersée, le monomère hydrophobe. Le(s) monomère(s), faiblement soluble(s) dans la phase continue, est (sont) dispersé(s) sous forme de gouttelettes (diamètres entre 1 et 10 μm), à l'aide d'un tensioactif (anionique, cationique ou non-ionique). Parmi les caractéristiques des tensioactifs, une est à prendre en considération ici, il s'agit de la concentration micellaire critique (CMC). La CMC définit la quantité de tensioactif nécessaire pour que les micelles de tensioactif se forment dans le milieu. Quand la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC, il apparaît alors des micelles de tensioactif qui seront gonflées de monomère. Il peut être ajouté à ce système différents adjuvants tels que des tampons pH, des antimoussants ou des sels pour contrôler la force ionique. Enfin, l'amorceur hydrosoluble pourra être activé selon différentes méthodes. Dans le cas des amorceurs thermiques, ils peuvent être inorganiques (ex : persulfate de potassium (KPS)) ou organiques (ex : acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque) (ACPA)). Les amorceurs de type redox sont basés sur des couples tels que acide ascorbique/péroxyde d'hydrogène ou persulfate de potassium/métabisulfite de sodium. Enfin, les amorceurs pourront aussi être photosensibles comme l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine (BAPO). Le produit fini, appelé latex, est une dispersion colloïdale

thermodynamiquement stable de particules de polymère dont le diamètre est compris entre 50 et 500 nm. Idéalement, la distribution en taille de ces particules est relativement étroite.

D'autres procédés pour la polymérisation de monomères en milieu dispersé sont décrits dans la littérature. Parmi eux, on peut citer la microémulsion. Une microémulsion est une émulsion thermodynamiquement stable composée d'une phase aqueuse continue contenant une très grande quantité de tensioactif et au besoin un co-stabilisant (alcool à chaîne courte par exemple) et le monomère.^[2-4] Dans ces conditions la totalité du monomère est contenue dans des microgouttelettes de 5 à 80 nm de diamètre stabilisées par le tensioactif. Dans ces conditions l'amorceur de polymérisation peut-être soit hydrosoluble soit organosoluble. Dans le cas d'un amorceur hydrosoluble, les microgouttelettes sont suffisamment petites pour capter les radicaux formés en phase aqueuse et amorcer la polymérisation. Si l'amorceur est organosoluble il est alors initialement contenu dans les microgouttelettes de monomère, les radicaux sont donc formés directement à l'intérieur de celles-ci. Dans un cas idéal de polymérisation en microémulsion, les particules conservent la taille initiale des gouttelettes.

Il existe un autre type d'émulsion métastable : la miniémulsion. Comme dans le cas de la microémulsion, la dispersion est initialement stable, la différence réside dans le type de stabilité. Une microémulsion est thermodynamiquement stable et se forme instantanément dès que les conditions de concentrations requises sont atteintes. Dans le cas de la miniémulsion la stabilité est cinétique et nécessite un apport énergétique à fort pouvoir de cisaillement, typiquement via l'utilisation d'homogénéisateurs haute pression ou de sondes à ultrasons, pour la former. Les formulations de miniémulsion comportent un costabilisant hydrophobe. Celui-ci a pour effet de limiter la désorption des molécules de monomères des gouttelettes et de prévenir ainsi le mûrissement d'Ostwald. Le tensioactif assure quant à lui la stabilité vis-à-vis de la coalescence. Ce type de formulation permet d'obtenir des gouttelettes de monomères et des particules de latex avec des tailles comprises entre 50 et 300 nm.

2.3. Principe de la polymérisation en émulsion

Dans cette partie nous nous attachons à la description du mécanisme que l'on rencontre en polymérisation en émulsion. En se basant sur une polymérisation modèle du styrène amorcée par le KPS en présence de SDS, Smith et Ewart ont pu décrire un des premiers modèles des mécanismes qui régissent la polymérisation en émulsion.^[5] Ces mécanismes mis en jeu lors d'une polymérisation en émulsion s'articulent autour de trois grandes étapes : une première étape de nucléation des particules puis une étape de croissance des particules

et enfin une étape de terminaison de la polymérisation (Schéma 2.1). Ces mécanismes complexes dépendent entièrement des conditions de réaction.

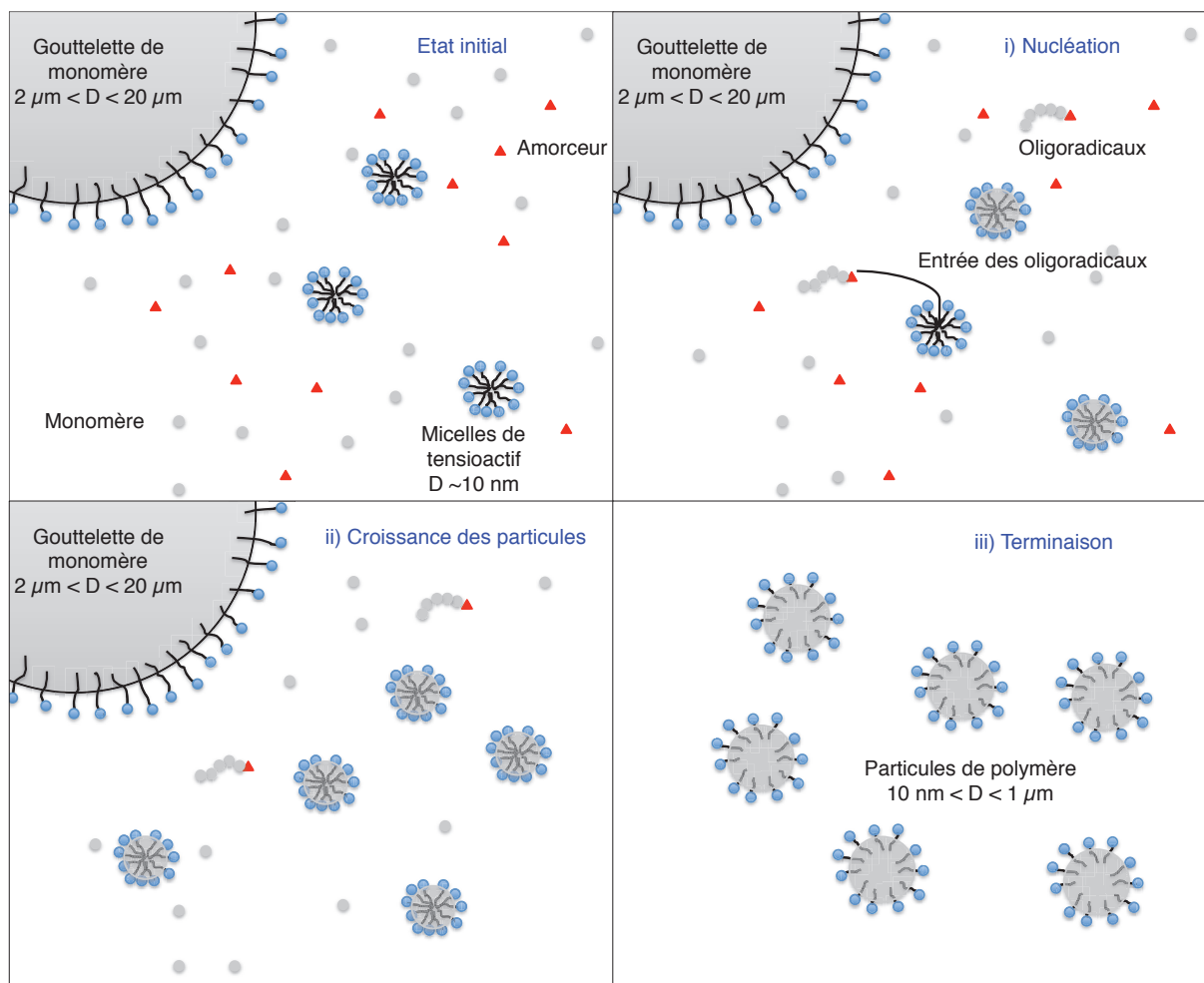


Schéma 2.1 : Principales étapes d'une polymérisation en émulsion (lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC)

2.3.1. Phase de nucléation

Comme toute réaction de polymérisation, une réaction de polymérisation en émulsion commence par une étape d'amorçage, celle-ci a lieu ici dans la phase aqueuse. L'amorceur hydrosoluble forme des radicaux, qui en présence de monomère, faiblement soluble, commencent à former des oligoradicaux par addition de quelques motifs de monomère. Ces oligoradicaux pourront croître jusqu'à atteindre une longueur critique pour laquelle ils ne sont plus solubles en phase aqueuse. Différents mode de nucléation des particules sont alors envisageables suivant les conditions expérimentales.

2.3.1.1. Nucléation micellaire

Dans le cas où la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC, des micelles de tensioactif gonflées de monomères sont initialement présentes dans la phase continue. Le diamètre moyen d'une micelle est de l'ordre de 5 à 10 nm. De par leur nombre et leurs tailles, la surface totale des micelles comparée à celle des gouttelettes de monomère est environ 1000 fois supérieure, et une nucléation micellaire sera donc favorisée par rapport à une nucléation dans les gouttelettes. Lorsqu'ils ont atteint un degré de polymérisation critique z , les oligoradicaux formés à l'étape d'amorçage rentrent dans les micelles lipophiles et forment les embryons de particules qui pourront croître lors de la deuxième étape.

Quel que soit le mode de nucléation, à l'issue de cette étape, le nombre de particules (N_p) est considéré constant. Celui-ci peut-être estimé en fonction du diamètre moyen des particules et de la conversion du monomère à un temps donné par l'équation.

$$N_p = \frac{6\tau}{\pi D_z^3 d_p}$$

Avec	N_p	Le nombre de particules (L_{latex}^{-1})
	τ	Le taux de polymère ($g L_{\text{latex}}^{-1}$)
	D_z	Le diamètre moyen des particules (cm)
	d_p	La densité du polymère ($g cm^{-3}$)

2.3.1.2. Nucléation homogène

Si la concentration en tensioactif est inférieure à la CMC, les oligoradicaux formés à l'étape d'amorçage continuent de croître jusqu'à une valeur critique d'insolubilité appelée j_{crit} . ($> z$). Lorsque ce degré de polymérisation j_{crit} est atteint, les oligoradicaux précipitent pour former des particules primaires ou nucléis dont la stabilité est assurée par les charges provenant des fragments d'amorceur ou du tensioactif. Si les nucléis ne sont pas suffisamment stabilisés, ils coagulent entre eux pour augmenter leur densité de charge. On parle alors de nucléation homogène-coagulative.

2.3.2. Phase de croissance

Après la phase de nucléation et la formation des particules vient la phase de croissance. Lors de cette étape, les gouttelettes de monomère dispersées dans la phase aqueuse jouent le rôle de réservoir et alimentent les particules en monomère par diffusion à travers la phase continue. La concentration de monomère dans les particules, $[M]_p$, est donc constante. Les molécules de tensioactif présentes à la surface des gouttelettes, à l'état libre dans la phase

aqueuse ou provenant des micelles non nucléées migrent au fur et à mesure de la consommation du monomère vers les particules en croissance pour participer à leur stabilisation. D'après la théorie de Smith-Ewart,^[5] lors de cette phase de croissance, les particules contiennent alors soit aucun radical actif, soit un radical inactif (modèle 0/1). En effet, une particule inactive pourra être réactivée si un radical pénètre à nouveau dans celle-ci. Le radical peut provenir de la phase aqueuse ou désorber d'une particule qui deviendra à son tour inactive. Le nombre moyen de radicaux par particules \bar{n} est donc estimé dans ce cas à 0,5. N_p , $[M]_p$ et \bar{n} étant constants, la vitesse de polymérisation v_p , (voir ci-dessous) reste constante durant cette étape, qui s'achève lorsque les gouttelettes réservoirs de monomère ont disparues.

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M]_p [P^*] = k_p [M]_p \frac{\bar{n} N_p}{N_A}$$

Avec	v_p	La vitesse de polymérisation ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
	$[M]$	La concentration en monomère dans le latex ($\text{mol L}_{\text{latex}}^{-1}$)
	t	Le temps (s)
	k_p	Constante de polymérisation ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
	$[M]_p$	La concentration en monomère dans les particules ($\text{mol L}_{\text{particules}}^{-1}$)
	$[P^*]$	La concentration en radicaux ($\text{mol L}_{\text{latex}}^{-1}$)
	\bar{n}	Le nombre moyen de radicaux par particules
	N_p	Le nombre de particules ($\text{L}_{\text{latex}}^{-1}$)
	N_A	Le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

2.3.3. Phase de terminaison

Lors de la phase de terminaison, le monomère résiduel présent dans les particules finit de réagir et les chaînes de polymères actives se recombinent entre elles. Le nombre de particules étant constant, on observe généralement une diminution de la vitesse de polymérisation.

2.4. Photopolymérisation en milieu dispersé

Les systèmes photoamorceurs utilisés en photopolymérisation radicalaire sont nombreux et variés, et le lecteur est invité à se reporter à l'ouvrage de Jean Pierre Fouassier et Jacques Lalevée sur le sujet.^[6] Ces systèmes amorceurs peuvent se répartir en trois grandes catégories selon le nombre de composés nécessaires à la formation des radicaux. On peut ainsi trouver des systèmes photoamorceurs à un seul composé ou type I (Schéma 2.2).

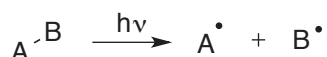


Schéma 2.2 : Mécanisme de rupture homolytique de type I

Ces systèmes unimoléculaires se basent sur la rupture homolytique d'une liaison pour générer deux radicaux sous irradiation lumineuse comme pour les oxydes de phosphines tel que l'oxyde de bisphényle mésityle phosphine (Schéma 2.3).

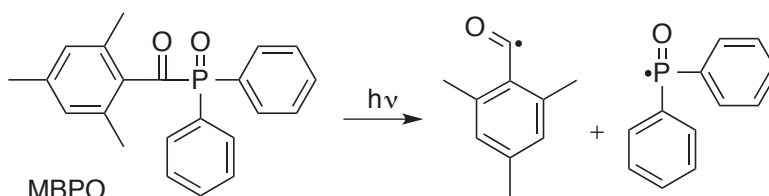


Schéma 2.3 : Décomposition du MBPO selon un mécanisme de type I par rupture homolytique sous irradiation UV

Dans le cas des systèmes photoamorceurs à deux composés, dits de type II, deux classes se distinguent. Ils peuvent être composés d'un photoamorceur et d'un coamorceur ou d'un photoamorceur et d'un photoactivateur, le photoactivateur permet généralement d'étendre la gamme d'irradiation utilisable vers des longueurs d'onde plus grandes.

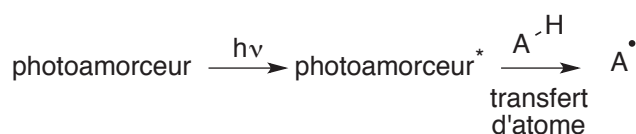


Schéma 2.4 : Formation d'un radical par transfert d'atome selon un mécanisme de type II

Dans le cas des systèmes composés d'un photoamorceur (e.g. benzophénone (BP)) et d'un coamorceur (amine tertiaire), le mécanisme principalement rencontré avec ces systèmes repose sur un transfert d'atome d'hydrogène. Celui-ci se produit généralement entre l'état excité triplet de la cétone et l'amine.

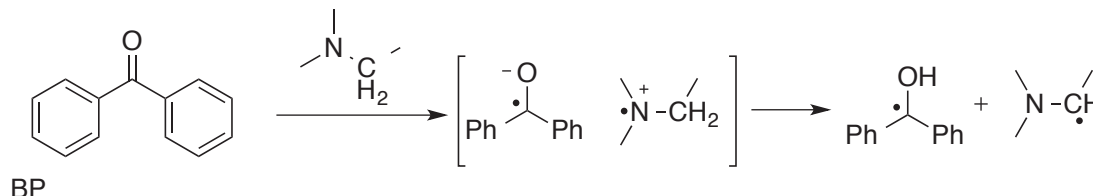


Schéma 2.5 : Formation de radicaux avec un système de type II par transfert d'un atome d'hydrogène entre une amine tertiaire et la benzophénone

La formation d'un complexe de transfert de charge entre l'état triplet de la cétone et l'amine se fait par un transfert électronique puis le transfert d'un proton libère les radicaux (Schéma

2.5). Des systèmes utilisant des colorants comme des acridines ou des xanthones associés aussi à des donneurs d'hydrogène sont également utilisés.

Enfin on peut aussi trouver des systèmes plus complexes multicomposés à trois ou quatre éléments qui sont pour la plupart une amélioration de systèmes de type II.

Dans la partie suivante nous allons présenter des exemples de polymérisation sous irradiation lumineuse de monomères en milieu dispersé utilisant ces différents systèmes comme amorceurs. Cette section s'organise selon les conditions opératoires des systèmes étudiés, d'abord des milieux dispersés contenant plus ou moins de tensioactif puis des conditions de microémulsion, miniémulsion et enfin d'émulsion.

2.4.1. Photopolymérisation en milieu dispersé

Les travaux pionniers décrits dans cette section n'ont pas été réalisés dans des conditions que l'on pourrait considérer habituellement comme étant celles de la polymérisation en émulsion, à savoir des quantités de tensioactif proches de la CMC, un amorceur hydrosoluble et une phase dispersée faiblement miscible avec la phase continue. Ces travaux sont néanmoins d'intérêt car ils sont à l'origine de nombreuses autres recherches et constituent les premiers exemples d'utilisation de systèmes photoamorceurs en polymérisation en émulsion.

L'un des premiers travaux utilisant une source d'irradiation lumineuse pour amorcer une polymérisation en émulsion aqueuse a été décrit par Takeishi en 1978.^[7] Leur étude repose sur la polymérisation du styrène (1-2 mL) dans l'eau (20 mL) en présence de micelles d'azoture de *N*-laurylpyridinium. Ce dernier est obtenu par échange d'ions dans le THF, à reflux, entre le chlorure de *N*-laurylpyridinium et l'azoture de sodium. L'adduit azide isolé peut, sous irradiation UV, former un nitrène à l'état triplet, capable d'amorcer la polymérisation du styrène (Schéma 2.6).

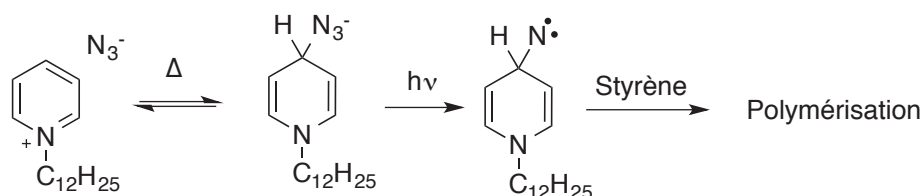


Schéma 2.6 : Formation d'un adduit azide à partir d'un azoture de pyridinium à chaud puis d'un nitrène triplet sous irradiation UV pour l'amorçage de la polymérisation du styrène^[7]

Pour confirmer l'amorçage au sein des micelles de *N*-laurylpyridinium, les auteurs ont conduit des expériences références, en masse ou en solution dans le THF. L'absence de conversion sous irradiation confirme la nécessité de la présence des micelles d'azoture de

N-laurylpyridinium pour amorcer la réaction de polymérisation. Pour trancher entre un amorçage par des radicaux libres ou par des nitrènes, les auteurs ont rajouté des inhibiteurs spécifiques à ces espèces : du catéchol pour les radicaux libres et pour les nitrènes à l'état triplet, de la pyridine ou de la 1,1-diphényl-2-picrylhydrazine.^[8] En présence de catéchol (1 mol % par rapport au monomère), la conversion du styrène (1 mL dans 20 mL d'eau) atteint 10,7 % après 4 h contre 14 % en absence de catéchol. En présence de pyridine (5 mol % par rapport au monomère) ou de 1,1-diphényl-2-picrylhydrazine (1 mol % par rapport au monomère), la polymérisation ne démarre pas du tout. Ceci met donc en évidence un amorçage par un nitrène à l'état triplet. Le spectre d'absorption UV-Visible de l'azoture de *N*-laurylpyridinium montre une bande d'absorption à 384 nm qui disparaît au cours de la polymérisation. Ceci place donc le processus de photoactivation dans le proche UV. Les conversions obtenues demeurent cependant faibles, pas plus de 20 %. Les auteurs attribuent ce phénomène à une perte d'absorption du système qui devient de plus en plus transparent aux UV au cours de la polymérisation en consommant les espèces amorceurs. La polymérisation n'est plus entretenue et finit par s'arrêter. Les auteurs ne précisent pas s'ils obtiennent un latex et ne discutent pas la possible formation de particules de polystyrène.

Ce type de réaction entièrement confinée dans des micelles a donné lieu à d'autres travaux : Fouassier et Loughnot en 1987 ont étudié la photopolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) en présence de micelles de dodécylsulfate de sodium (SDS) amorcée par des dérivés de type thioxanones et d'amines tertiaires.^[9] Un processus de transfert d'atome d'hydrogène entre le colorant et l'amine permet la formation de radicaux cétyles et α -aminoalkyles selon un mécanisme de type II (Schéma 2.7).^[6] Sous irradiation UV-Visible, les dérivés thioxanones **113** passent à un état triplet. En présence d'une amine **114**, un transfert électronique entre le doublet de l'azote et le groupement carbonyle de l'intermédiaire à l'état triplet, suivi d'un transfert d'atome d'hydrogène porté par le carbone en α de l'azote de la chaîne alkyle, permet de libérer des radicaux alkyles secondaires et cétyles,

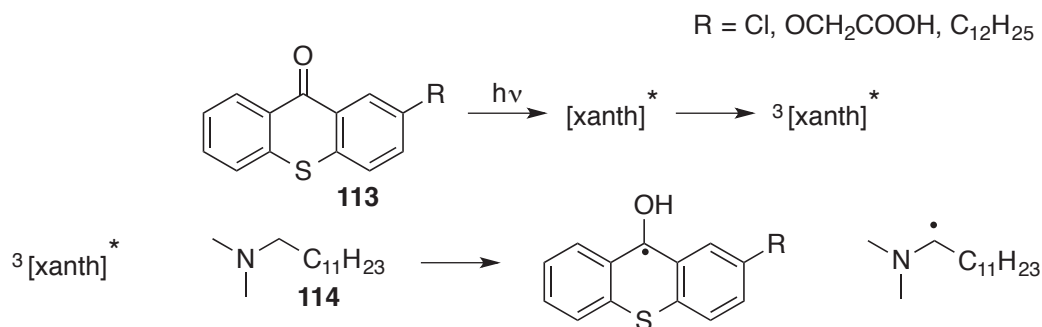


Schéma 2.7 : Mécanisme de formation de radicaux cétyles et alkyles sous irradiation UV-visible à partir d'une thioxanthone en présence d'une amine tertiaire^[9]

Pour déterminer le lieu de la réaction, les auteurs ont procédé à différentes études UV-Visible. Les spectres dans l'eau pure montrent une faible absorption correspondant au colorant. Les spectres d'absorption des colorants dans une solution micellaire de SDS (0,5 mol L⁻¹) montrent des maxima d'absorption supérieurs à ceux dans l'eau grâce à une meilleure solubilisation au cœur des micelles de SDS du colorant. Un ajout de MMA aux dispersions eau-SDS-colorant augmente aussi les maxima d'absorption correspondants aux colorants. Par comparaison des différents spectres d'absorption UV-Visible, les auteurs en concluent que le système amorceur est confiné dans les micelles de tensioactif. (Ce type de système colorant/amine tertiaire a aussi été utilisé par Encinas *et al.* pour étudier la polymérisation de l'acrylamide dans l'eau.^[10] Ils ont pu montrer que la polymérisation est principalement amorcée par les radicaux α-aminoalkyles formés par l'interaction entre l'amine et l'état triplet du colorant.) Ces conditions diffèrent donc des conditions de polymérisation en émulsion conventionnelle où la réaction débute en phase aqueuse grâce à un amorceur hydrosoluble.

D'autres études utilisent une source de lumière UV associée ou non à un photoamorceur pour amorcer la polymérisation. Par exemple, l'équipe de Candau a étudié la polymérisation de micelles de chlorure d'alkyl diméthyl(vinylbenzyl)ammonium (Schéma 2.8).^[11,12] Dans cette étude les micelles ont le double rôle de monomère et de tensioactif (*surfmers*, pour la contraction de *surfactant* et *monomer*). L'objectif premier de leurs études était la compréhension de la structure des micelles de ces *surfmers* (Schéma 2.8).

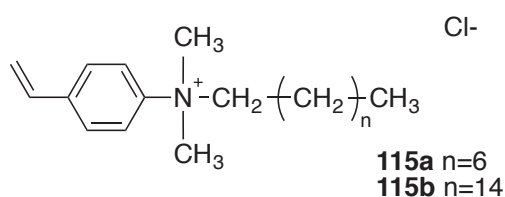


Schéma 2.8 : Chlorures d'alkyl diméthyl(vinylbenzyl)ammonium utilisés comme *surfmers*^[11,12]

La longueur de la chaîne alkyle influe sur la CMC des *surfmers* **115a** (CMC = 0,088 mol L⁻¹) et **115b** (CMC = 2,9 10⁻⁴ mol L⁻¹). En travaillant à des concentrations 1 à 2 fois supérieures à la CMC pour **115a** et entre 70 et 340 la CMC pour **115b**, ils ont essayé de polymériser l'extrémité styrénique des micelles afin de les figer dans leur état initial. L'objectif sous-jacent de cette étude étant de les utiliser comme objets physiques fixes à la place des micelles dynamiques conventionnelles. De plus, polymériser directement les micelles permettrait d'éviter la désorption du tensioactif de la surface des particules formées et donc d'améliorer la stabilité des particules de latex. La polymérisation est amorcée par la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA), photoamorceur UV sensible qui forme des radicaux benzoyles et benzyles par rupture homolytique de la liaison C-C. Les radicaux benzoyles amorcent la polymérisation,^[13] et les radicaux benzyles se décomposent selon une β-élimination pour former des radicaux méthyles et du benzoate de méthyle (Schéma 2.9).

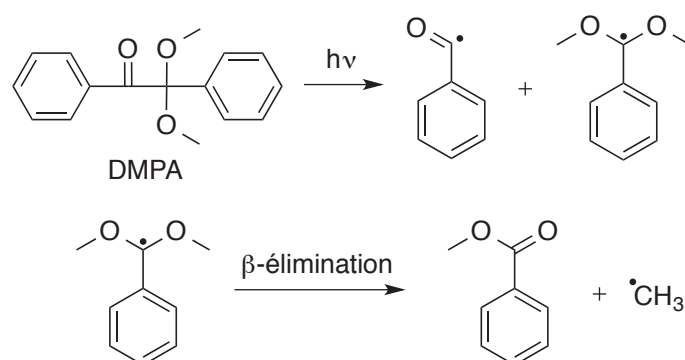


Schéma 2.9 : Mécanisme de rupture homolytique de la DMPA (haut) et réarrangement du radical benzyle par β-élimination d'un radical méthyle (bas).

La DMPA étant très peu hydrosoluble (2,5 10⁻⁴ mol L⁻¹), elle est située majoritairement à l'intérieur des micelles (Schéma 2.10A). L'amorçage de la polymérisation a lieu dans les micelles contenant la DMPA qui commencent à polymériser. Le temps de vie des micelles influe sur le mode de propagation. Le temps de vie des micelles de **115b** (C = 0,02-0,1 mol L⁻¹) peut être dans les conditions étudiées par les auteurs de 5 10⁻² s. Le temps d'addition d'un motif styrène sur une chaîne en croissance est d'environ 10⁻³ s, il est donc possible de former un oligomère durant le temps de vie d'une micelle. Les oligomères se stabilisent grâce aux interactions hydrophobes des chaînes alkyles sous la forme de microdomaines qui sont ensuite alimentés en monomères par les micelles de *surfmer* non amorcées pour former les chaînes polymères. (Schéma 2.10B) jusqu'à la consommation totale du monomère (Schéma 2.10C).

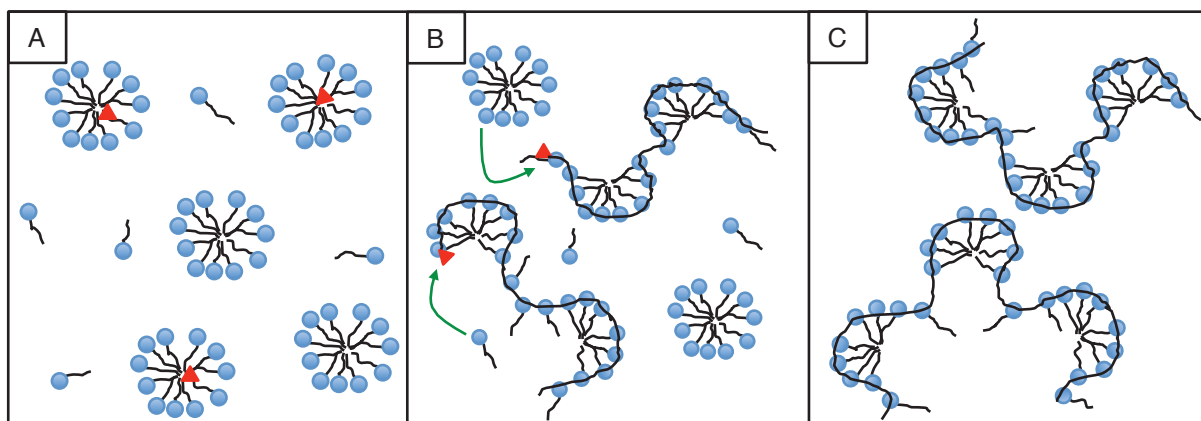


Schéma 2.10 : Polymérisation de micelles de **115b** amorcée par la DMPA sous irradiation UV. Adapté de la référence^[12]

Dans le cas de **115a** ($C = 0,1-0,2 \text{ mol L}^{-1}$), le temps de vie des micelles est plus court et bien en dessous de 10^{-3} s , et les interactions hydrophobes plus faibles ne permettent pas la formation de domaines le long de la chaîne polymère comme pour **115b**. La polymérisation continue dans la phase aqueuse jusqu'à la consommation totale du monomère. La formation des microdomaines le long de la chaîne de polymère est dépendante de la longueur de la chaîne alkyle de la partie tensioactive et du temps de vie des micelles. Au final, cette méthode de polymérisation ne fixe pas le système dans son état initial comme désiré. Ils obtiennent des chaînes de polymère ($M_w = 3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) comprenant des zones repliées sur elles-mêmes *via* les interactions hydrophobes des chaînes alkyles du monomère (Schéma 2.10C), il n'est pas précisé si des particules ont pu être observées et caractérisées.

2.4.2. Polymérisation en microémulsion

Pour pallier le problème d'hydrosolubilité des amorceurs, certains auteurs se sont placés dans des conditions dites de microémulsion. La microémulsion consiste à stabiliser le monomère dans la phase continue avec une importante quantité de tensioactif. Il en résulte la formation d'une suspension thermodynamiquement stable contenant des gouttelettes de monomères de l'ordre de 20 nm de diamètre. On peut envisager dans ces conditions l'utilisation d'un amorceur organosoluble préalablement dissout dans le monomère puis dispersé dans la phase aqueuse. Ainsi les microgouttelettes de monomères contiennent directement l'amorceur et les radicaux sont donc formés à l'intérieur de celles-ci. Outre la stabilité thermodynamique de ces systèmes, une de leurs propriétés intéressante, dans le cas de la photopolymérisation, est leur transparence optique une fois formés.

Cette propriété a été utilisée par Kuo et Turro qui ont étudié la polymérisation en microémulsion du styrène avec de la 1,3-diphénylacétone ($0,05-2,0 \text{ mmol L}^{-1}$) activée par une lumière UV ($\lambda > 313 \text{ nm}$, $3,6 \text{ W cm}^{-2}$).^[14] À partir de gouttelettes de styrène (0,5 mL) de

diamètres compris entre 10 et 30 nm dans l'eau (10 mL) stabilisées par du SDS (33,5 mol L⁻¹ soit 4080 fois la CMC) en présence de toluène (0,5 mL) et de pentanol (0,8 mL) comme co-stabilisants, ils ont pu former des latex contenant des particules de diamètres compris entre 30 et 60 nm. Une diffusion du monomère dans le milieu ainsi qu'une coagulation des particules au cours de la polymérisation est possible et explique le diamètre supérieur des particules par rapport aux gouttelettes initiales. Les polymères obtenus ont des masses molaires en poids (M_w) de l'ordre de 10⁵ g mol⁻¹. Celles-ci augmentent de 2,6 10⁵ à 3,7 10⁵ g mol⁻¹ avec une diminution de l'intensité lumineuse de 100 à 16 %. De même, M_w augmente de 1,1 10⁵ à 5,3 10⁵ g mol⁻¹ quand la concentration en photoamorceur diminue de 2 à 0,5 mmol L⁻¹. Une augmentation de l'intensité lumineuse ou de la concentration en photoamorceur accélère la vitesse initiale de polymérisation et augmente le nombre de gouttelettes transformées en particules.

Capek et Fouassier ont montré qu'il était possible de polymériser l'acrylate de *n*-butyle (BA) dans des conditions de microémulsion avec uniquement de la lumière UV (365 nm) en absence de photoamorceur.^[15] Selon eux, l'amorçage de la réaction fait uniquement intervenir les radicaux issus de la décomposition d'un intermédiaire excité formé par interaction entre l'acrylate de *n*-butyle et le SDS dans les micelles. Dans ces conditions, la vitesse de polymérisation est donc reliée à la concentration en monomère et en tensioactif : une plus grande concentration en monomère augmente la possibilité de formation de radicaux amorceurs et donc le nombre de particules. Le nombre final de particules est inférieur au nombre initial de micelles, une partie des micelles jouent le rôle de réservoir de monomère et de tensioactif. Cependant la conversion du monomère reste limitée par un effet de confinement. En effet, les radicaux formés à l'intérieur des micelles sont plus hydrophobes qu'hydrophiles et restent dans les micelles, le milieu devient rapidement visqueux provoquant une diminution de la vitesse de propagation ce qui conduit *in fine* à un arrêt de la réaction. L'ajout de DMPA augmente le nombre de micelles transformées en particules ainsi que la vitesse de polymérisation. Ceci s'explique par le fait que les radicaux, benzoyles et méthyles, issus de la décomposition de la DMPA (Schéma 2.9), peuvent désorber des particules et entrer dans des gouttelettes inactives créant de nouvelles particules pour continuer la polymérisation.

Parallèlement à cette étude, Capek a étudié l'influence de l'ajout de polyaromatiques (anthracène, naphthalène), de la benzophénone ou encore d'un co-monomère partiellement hydrosoluble, tel que l'acrylonitrile, au même milieu réactionnel.^[16] Dans le cas de la benzophénone, le radical cétyle à l'état triplet, formé par irradiation, interagit avec les radicaux en croissance et stoppe la réaction de polymérisation. La masse molaire des

polymères et la vitesse de polymérisation s'en trouvent donc réduits. De même, dans le cas des polyaromatiques, la formation de radicaux hydrophobes augmente l'effet de confinement et réduit la possibilité de sortie des radicaux, ce qui empêche la possibilité de transfert entre les particules actives et inactives limitant la progression de la réaction. L'ajout d'acrylonitrile quant à lui favorise les réactions de terminaison dans la phase aqueuse. Les radicaux monomériques d'acrylonitrile, plus hydrosolubles, désorbent plus rapidement, depuis les micelles vers la phase continue ; ce qui diminue le nombre de particules actives et empêche aussi l'activation de nouvelles micelles.

L'équipe de Li a développé une série de photoamorceurs tensioactifs (*phinisurf* pour *photoinitiator surfactant*) composés d'une partie hydrophile, groupement ammonium ou chaîne polyéthylène glycol et d'une partie hydrophobe contenant une fonction perester pour l'amorçage et un chromophore pour le rendre photoactivable (Schéma 2.11)^[17] puis a étudié leur efficacité pour la photopolymérisation du styrène en microémulsion avec du SDS ou du bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB).^[18,19] Ces *phinisurfs* se retrouvent en interaction avec les molécules de tensioactif à l'interface des micelles.

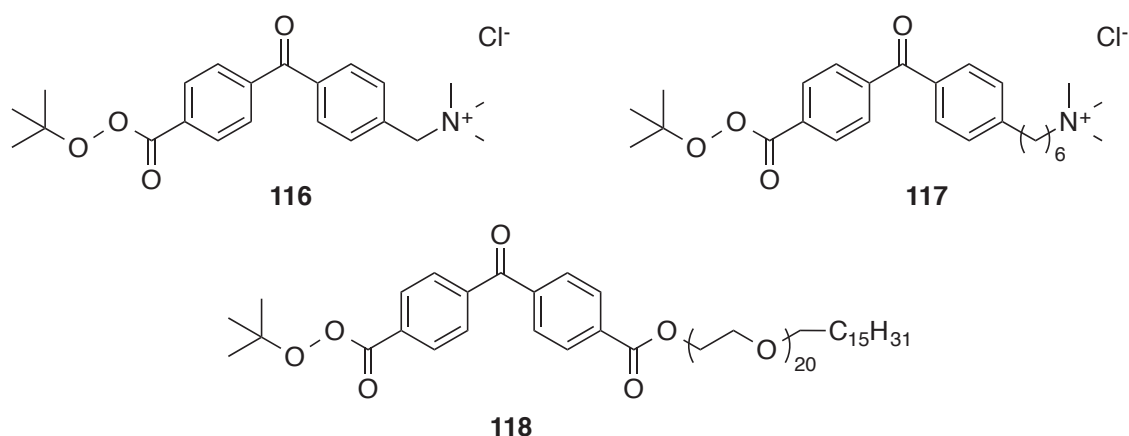


Schéma 2.11 : Amorceurs de surface photo- et thermo- activables^[17]

Ces amorceurs étant basés sur une fonction perester, il est possible de les activer thermiquement. L'étude RMN 1H de la thermolyse de **117** dans l'eau montre la formation en plus d'acide carboxylique, de méthanol et d'acétone. Les auteurs proposent donc un mécanisme mettant en jeu une rupture hétérolytique de la liaison oxo (Schéma 2.12).

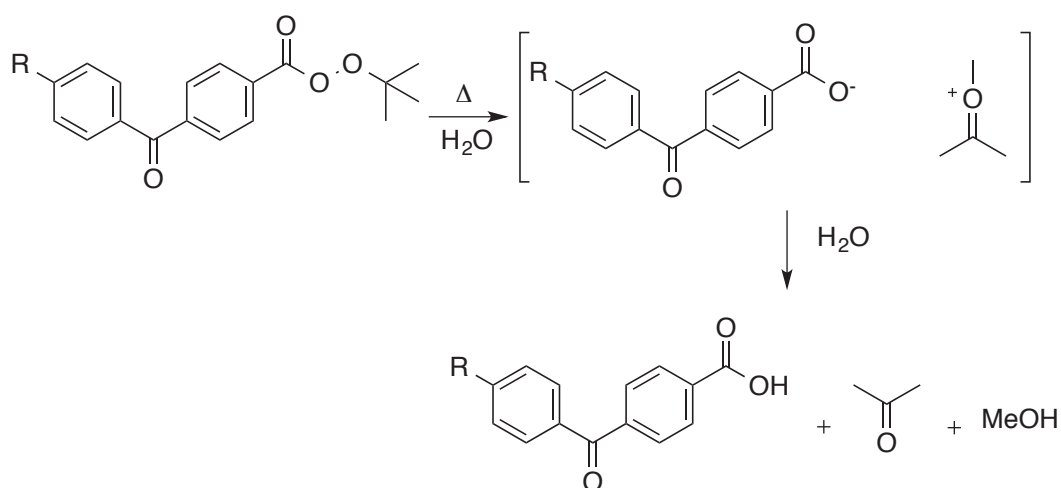


Schéma 2.12 : Mécanisme de rupture hétérolytique de la fonction perester^[18]

Afin de rendre ces peresters photoactivables l'ajout d'un groupement chromophore de type benzophénone est nécessaire. L'excitation à l'état triplet du fragment benzophénone, sous irradiation UV, conduit à un transfert énergétique, intramoléculaire, vers la liaison oxo de la fonction perester et une rupture homolytique de celle-ci. L'analyse RMN ^1H de cette photolyse montre les signaux correspondant à l'acide et l'acétone uniquement. Les auteurs proposent la formation de méthane à partir du radical méthyle pour expliquer l'absence de signal correspondant (Schéma 2.13).^[20]

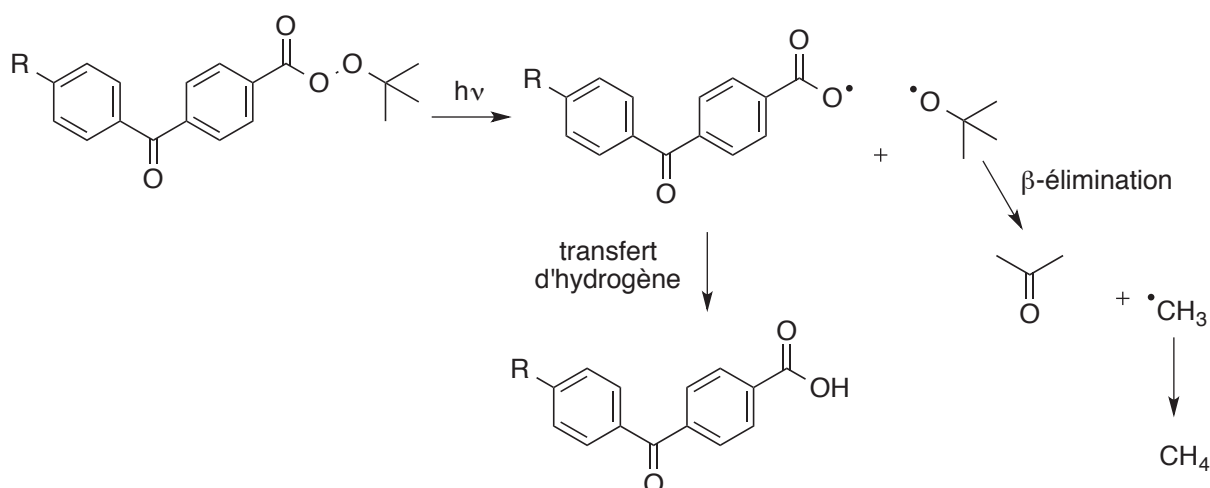


Schéma 2.13 : Mécanisme de rupture homolytique de la fonction perester des *phinisurfs* UV activés pour la polymérisation du styrène en microémulsion avec du SDS ou du DTAB^[18]

La rupture homolytique de la fonction perester permet une plus grande concentration en radicaux. Il en résulte une masse molaire moyenne plus faible et un plus grand nombre de particules. Une augmentation de la concentration en styrène induit une augmentation de la masse molaire moyenne. Ceci est observé jusqu'à 6% en masse de monomère dans le milieu initial. Au-delà, la masse moyenne n'évolue que très faiblement. Les auteurs ont aussi

étudié l'influence de la nature du tensioactif utilisé pour former la microémulsion, du SDS anionique ou du DTAB cationique pour les différents *phinisurfs*.

Tableau 2.1: Photopolymérisation du styrène en microémulsion amorcée par des peresters^a en présence de SDS ou de DTAB^[18]

Perester ^a	Tensioactif ^{b,c}	M _w (x10 ⁴ g mol ⁻¹)	M _n (x10 ⁴ g mol ⁻¹)	M _w /M _n	Conversion (%)
116	SDS	48,9	6,83	7,2	82,2
116	DTAB	9,33	3,66	2,6	54,3
117	SDS	60,0	13,7	4,4	56,2
117	DTAB	7,78	4,33	1,8	9,8
118	SDS	11,1	4,85	2,3	61,0
118	DTAB	10,3	4,67	2,2	62,3

^a [perester] = 1 mmol L⁻¹ par rapport à l'eau

^b pour les microémulsions de SDS : SDS 14,91 % ; styrène 3,98 % ; eau 81,11 % ; (% massique)

^c pour les microémulsions de DTAB : DTAB 14,40 % ; styrène 4,00 % ; eau, 81,60 % ; (% massique)

Dans le cas des amorceurs **116** et **117**, porteurs d'une charge cationique, la charge du tensioactif utilisé influence la masse molaire finale du polystyrène formé. Dans le cas d'un tensioactif cationique tel que le DTAB, les répulsions électrostatiques entre le photoamorceur et le tensioactif favorisent la sortie du radical porteur de la fonction ammonium. Cette séparation des radicaux favorise la formation de chaînes de polymère en limitant la recombinaison des radicaux issus du photoamorceur. De nombreuses chaînes étant formées, la masse molaire du polystyrène obtenu est donc faible. Dans le cas du SDS, tensioactif anionique, les radicaux porteurs de la fonction ammonium seront plus fortement liés aux micelles. La sortie de ces radicaux est défavorisée. Une plus grande recombinaison des radicaux issus de la décomposition du photoamorceur réduit la disponibilité des radicaux pour amorcer les chaînes de polymère. Les masses molaires sont donc plus élevées avec du SDS. Cette influence de la charge du tensioactif sur la masse molaire du polystyrène est vérifiée avec le photoamorceur non chargé **118**. Les masses molaires obtenues sont similaires en présence de SDS ou de DTAB.

Antérieurement à Encinas et al., Jain et al. ont étudié en 2005,^[21] le couple rose de bengale/méthyl-diéthanolamine pour polymériser l'acrylate de *n*-butyle sous longueur d'onde visible.^[21] Comme décrit précédemment (Schéma 2.7), l'irradiation du colorant à une longueur d'onde appropriée ($\sim\lambda_{\text{max}} = 549 \text{ nm}$ pour le rose de bengale) forme un état triplet excité, qui en présence d'une amine, aboutit à la formation de deux radicaux *via* un transfert d'atome d'hydrogène depuis l'amine vers le colorant. Seul le radical α -aminoacyle réagit

De par les propriétés optiques propres à la microémulsion (transparence), cette technique semble des plus indiquée pour la photopolymérisation. Cependant, elle présente l'inconvénient de nécessiter de très grandes quantités de tensioactif. Ce large excès entraîne différents problèmes : formation de mousses, importante sensibilité à l'eau pour le produit fini si on forme un film avec le latex, incompatibilité avec la formulation finale... De plus, la technique de microémulsion ne permet pas d'obtenir de très hauts taux de solide, la concentration en polymère excèdera difficilement les 8% massique dans le produit fini.

Afin d'augmenter le taux de solide des latex et limiter la quantité de tensioactif, des procédés en miniémulsion ont été envisagés.^[22]

$$\text{I} \left(\text{H} - \text{C} - \text{H}_2 \right)_p \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - (\text{Si} - \text{O})_n \text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \left(\text{H}_2 - \text{C} - \text{H} \right)_p \text{I}$$

I-PVAc-*b*-PDMS-*b*-PVAc-I

76

La miniémulsion est obtenue par ultrasonication d'une solution aqueuse de Mersolat H40 (tensioactif) (25,5 g, 0,8 %_{mass}, 20 fois sa CMC) et d'une solution de α,ω-diiodo-poly(diméthylsiloxane) (0,24 g, 0,18 mmol) dans l'acétate de vinyle (3,75 g, 43,6 mmol), soit un taux de solide théorique de 15 %. L'utilisation d'un agent hydrophobe n'est dans ce cas pas requise, le polymère iodé pouvant assurer ce rôle. L'utilisation de lumière UV (2,5 mW. cm⁻²) a été motivée par un manque de reproductibilité dans le cas d'un amorçage thermique avec le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). En effet, les chaînes de PVAc-I sont sujettes à des réactions de dégradation, par hydrolyse ou par décomposition des groupements iodo terminaux (Schéma 2.15), réactions favorisées par les températures élevées requises pour un amorçage thermique, de plus la dégradation des bouts de chaîne peut provoquer la perte du contrôle de la polymérisation.

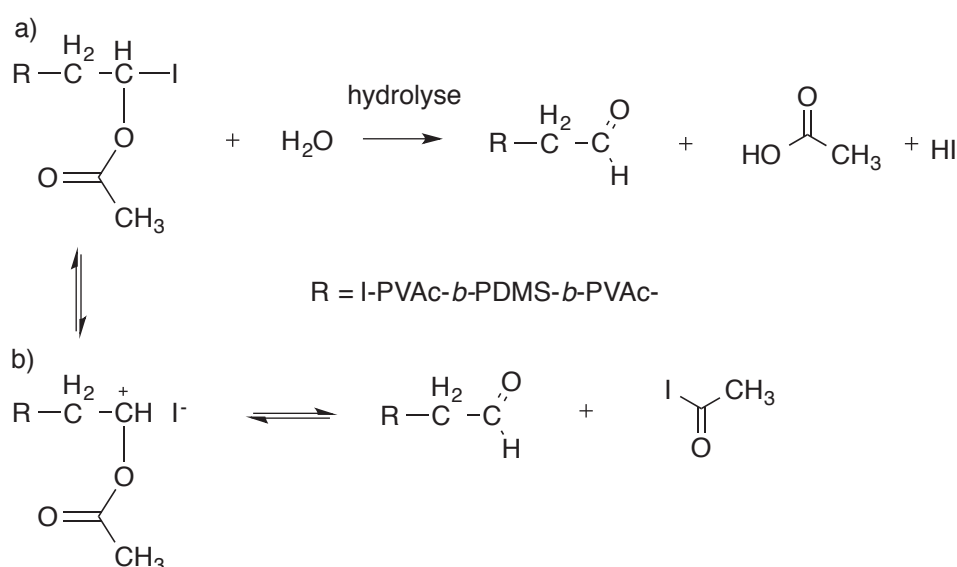
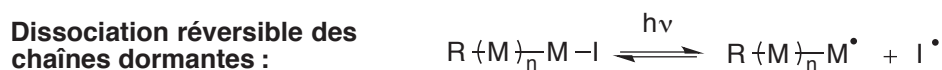
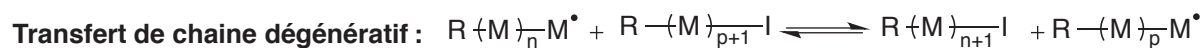
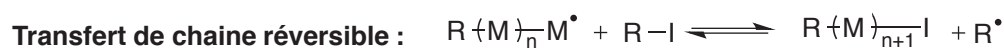
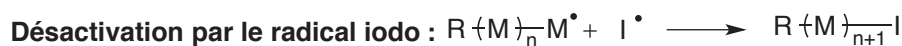
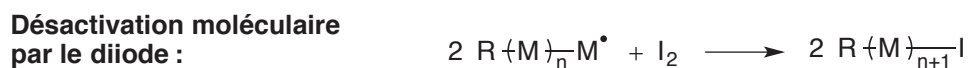


Schéma 2.15 : Hydrolyse (a) et décomposition (b) des groupements iodo en bouts de chaîne avant et/ou durant la polymérisation^[23]

L'irradiation du composé iodé forme, par rupture homolytique, un radical alkyle et un atome d'iode. Le radical alkyle amorce la réaction de polymérisation. La présence de radicaux iodés dans le milieu réactionnel permet le contrôle de la croissance du polymère par une série d'étapes d'association-dissociation de radicaux (processus de polymérisation par transfert d'iode) (Schéma 2.16).^[24-28]



Terminaisons irréversibles :

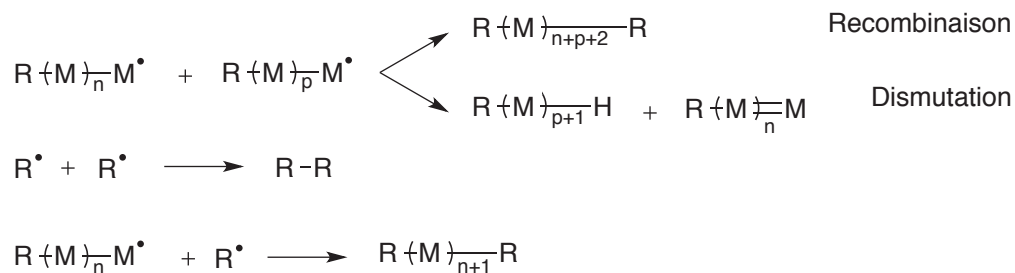


Schéma 2.16 : Mécanisme de photopolymérisation radicalaire contrôlée en présence d'un *macrophotoiniferteur* iodé ^[23]

L'avantage du processus de miniémulsion est de limiter la formation de diiode I_2 par recombinaison de radicaux iodo dans le milieu organique. Le diiode peut être un inhibiteur de réactions radicalaires en piégeant par recombinaison les chaînes en croissance. Dans ce système, la présence de diiode I_2 dans le milieu organique est limitée par différents équilibres entre les phases organique et aqueuse et la formation de triiodure I_3^- par recombinaison dans la phase aqueuse (Schéma 2.17).

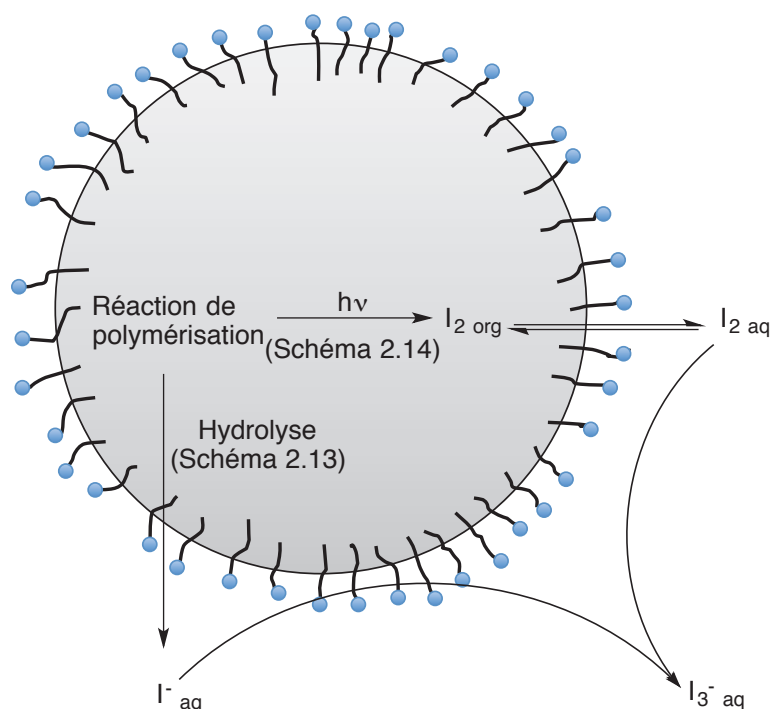


Schéma 2.17 : Formation de l'anion triiodure par recombinaison dans la phase aqueuse^[23]

Cet emploi associé d'irradiations UV et de conditions de miniémulsion à température ambiante a permis aux auteurs d'améliorer leur synthèse par rapport à un processus thermique peu reproductible et d'atteindre notamment des conversions plus élevées tout en formant le copolymère visé, même si la dégradation compétitive des extrémités de chaînes n'a pu être totalement supprimée.

D'autres équipes se sont intéressées aux procédés de photopolymérisation en miniémulsion. L'équipe de Chemtob a étudié en 2010 différentes miniémulsions d'acrylates en présence de photoamorceurs UV.^[29] Ils ont ainsi conduit la polymérisation de miniémulsions de MMA, BA ou d'un mélange avec de l'acide acrylique (AA) (BA/MMA/AA, 49,5/49,5/1 %_{mass}) en présence d'hexadécane (co-stabilisant), de Dowfax 2A1 (tensioactif anionique, 3 g L⁻¹ soit 43 fois la CMC) (Schéma 2.18) et de différents photoamorceurs de type I (Schéma 2.19).

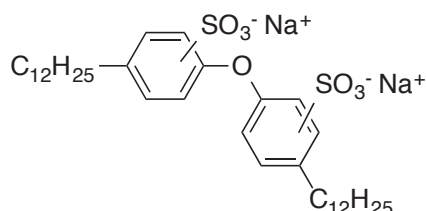


Schéma 2.18 : Structure du Dowfax 2A1 (tensioactif anionique)

Parmi ces photoamorceurs, trois sont organosolubles (BAPO, DMPA et I 184) et un est partiellement hydrosoluble : le Darocure 1173.

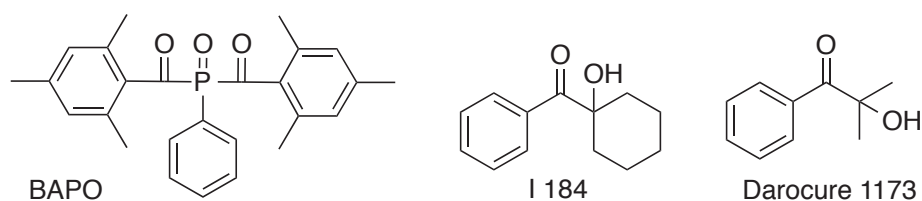


Schéma 2.19 : Photoamorceurs organo- ou partiellement hydro-solubles de type I utilisés pour la polymérisation en miniémulsion d'acrylates^[29]

Les photoamorceurs organosolubles sont situés dans la phase organique et la nucléation se fait donc majoritairement dans les gouttelettes. L'oxyde de phosphine BAPO permet dans ces conditions d'obtenir la vitesse de polymérisation la plus élevée, probablement grâce aux différentes réactions possibles pour la formation des radicaux (Schéma 2.20).

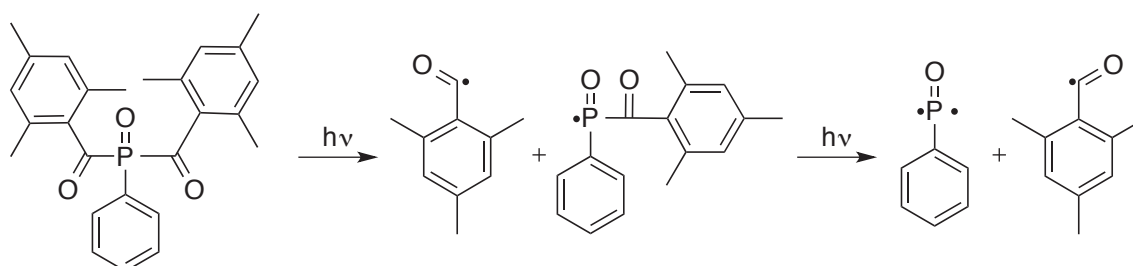


Schéma 2.20 : Photolyse de l'oxyde de phosphine BAPO

Dans le cas de l'utilisation d'un photoamorceur partiellement hydrosoluble, le Darocure 1173, bien que les radicaux générés dans la phase aqueuse doivent pénétrer dans les gouttelettes pour amorcer la polymérisation, il n'y a pas d'influence sur la réactivité et une conversion presque totale a pu être obtenue. Le photoamorceur (qu'il soit organo ou hydrosoluble) permet de conserver un nombre de particules presque constant tout au long de la polymérisation, ce qui n'est pas le cas lors d'un amorçage thermique pour lequel on note une augmentation de N_p .^[30] De plus, un photoamorçage permet de raccourcir le temps de réaction, ici 3 minutes dans le cas des monomères purs, 10 minutes pour le mélange d'acrylates contre plusieurs heures dans le cas de microémulsions thermo-amorcées équivalentes.^[16,31]

Dans le but d'améliorer l'étude précédente, un travail d'optimisation sur différents paramètres (taille initiale des gouttelettes de la miniémulsion, nature du photoamorceur et design du photoréacteur a été réalisé par la même équipe.^[32] Il en ressort plusieurs informations utiles sur les propriétés intrinsèques des miniémulsions.

Le paramètre taille est étudié avec des miniémulsions contenant un taux de solide théorique de 17 %. Elles sont formées à partir d'une phase organique contenant le costabilisant (hénadécane 4 %_{mass}/monomère), le photoamorceur I 907 (2 %_{mass}/monomère) et un mélange de monomères : BA, MMA et AA (49,5/49,5/1 %_{mass}) et d'une phase aqueuse (SDS

52 mmol L⁻¹). La réaction de polymérisation se fait ensuite dans une cellule spectrophotométrique de 1 mm d'épaisseur. La taille initiale des gouttelettes de monomère peut être ajustée en contrôlant la durée de la sonication.

L'étude UV-Visible des miniémulsions non polymérisées constituées de gouttelettes dont les diamètres varient de 60 à 100 nm montre un chemin optique très court de quelques dizaines de μm .

La comparaison entre le nombre final de particules (N_p) et le nombre initial de gouttelettes (N_g) peut à déterminer la nature du mécanisme de nucléation. Dans le cas d'un mécanisme de nucléation de gouttelettes où toutes les gouttelettes initiales forment une particule le rapport est constant. Ceci est vérifié dans le cas où les gouttelettes initiales ont un diamètre inférieur à 70 nm. Quand le diamètre initial des gouttelettes est supérieur à 70 nm un ratio N_p/N_g supérieur à 1 est obtenu, de nouvelles particules sont donc formées lors de la nucléation. Ceci est potentiellement dû à une nucléation homogène dans la phase aqueuse ou un nucléation micellaire concomitante à celle des gouttelettes. Les auteurs ont aussi observé une diminution entre la taille des gouttelettes initiales et celle des particules finales, qu'ils attribuent au changement de densité de la phase liquide à solide, les polymères ayant une densité plus élevée que les monomères dont ils sont issus. L'influence de l'irradiation est également mise en évidence puisqu'une formation plus importante de radicaux est observée à forte intensité lumineuse. A faible intensité cela se traduit par des masses molaires plus élevées et une plus grande polydispersité à cause d'un flux radicalaire plus faible et donc des polymères en croissance pendant de plus longues durées.

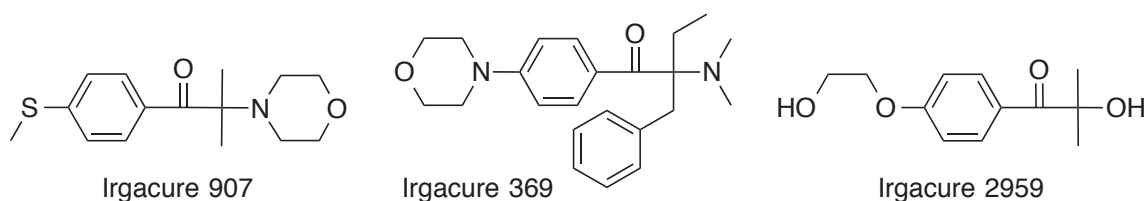


Schéma 2.21 : Structures des photoamorceurs organosolubles (I 907 et I 369) et hydrosolubles (I 2959) utilisés pour la photopolymérisation de miniémulsions d'acrylates.^[32]

En plus des photoamorceurs représentés sur le Schéma 2.21, les auteurs ont aussi étudié le DMAP (Schéma 2.9) et le BAPO (Schéma 2.20). Tous ces photoamorceurs de type I génèrent sous irradiation UV des radicaux benzoyles. Tous sont organosolubles, hormis I 2959 qui est en partie hydrosoluble grâce au groupement éthylène glycol. Les vitesses d'addition des radicaux benzoyles générés par tous les photoamorceurs étudiés sur les monomères sont similaires indépendamment des groupes fonctionnels présents sur le cycle aromatique ($k_{\text{add}} = 5.10^{-5} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$). Les radicaux α -aminoalkyles issus de la décomposition de I

907 et I 369 et 2-hydroxy-2-propyle issu de I 2959 ont des vitesses différentes entre 10 et 50 fois supérieures à celle des radicaux benzoyles. L'oxyde de phosphine (BAPO) forme, en plus du radical benzoyle, un radical phosphinoyle (Schéma 2.20) qui s'additionne sur l'acrylate de *n*-butyle 500 fois plus vite que les radicaux benzoyles correspondants. Malgré cela, la conversion observée avec BAPO (30 %) est bien moins bonne qu'avec I 907, I 369 ou I 2959 pour lesquels elle est totale. Les auteurs attribuent cela à une sur-concentration de radicaux dans les particules qui favorise les réactions de terminaison. De même une puissance d'irradiation trop importante peut nuire à la réaction. L'utilisation du photoamorceur partiellement hydrosoluble, I 2959 nécessite l'entrée dans les gouttelettes des radicaux formés dans la phase aqueuse. Cette présence de radicaux dans la phase aqueuse permet une nucléation micellaire concomitante à celle dans les gouttelettes et augmente le nombre final de particules.

Toutes ces expériences ont été menées dans des cellules de 1 mm de large. Dans un souci de développement et d'applicabilité du système, des tests à plus grands volumes ont été réalisés. Des polymérisations ont donc été conduites dans un photoréacteur annulaire soit en alimentation semi-continue soit en vase clos. La composition de la miniémulsion est identique à celle décrite plus haut avec un taux de solide théorique de 17 % et un diamètre initial des gouttelettes de 70 nm.

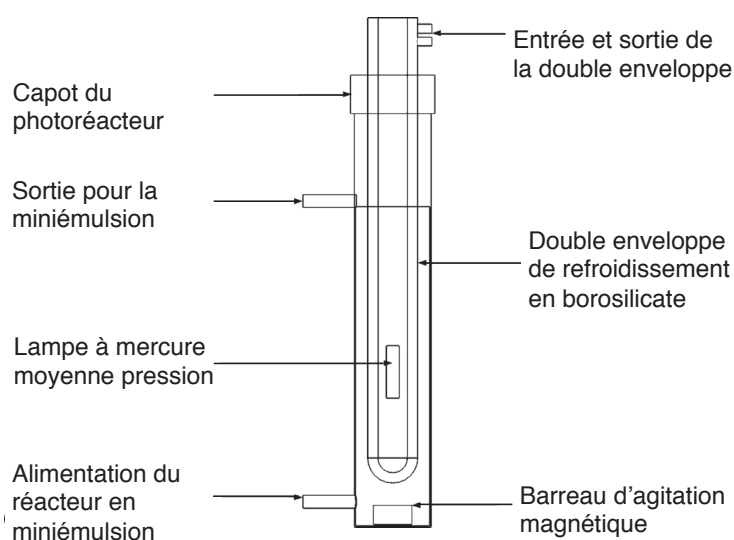


Figure 2.2.1 : Schéma d'un photoréacteur annulaire à lumière plongeante fonctionnant en vase-clos ou en semi-continu^[32]

Seuls les photoamorceurs I 907 et I 2959 ont été testés à 2 %_{mass/monomère}. En vase clos, les conversions sont totales. La gamme d'absorption de I 2959 étant plus large que celle de I 907, la polymérisation amorcée par I 2959 est plus rapide, 40 min contre 140 min avec I 907. Contrairement aux expériences en cellules spectrophotométriques, le diamètre des

particules formées est inférieur à celui des gouttelettes initiales. Pour favoriser la réaction de polymérisation, une bonne agitation est nécessaire afin d'homogénéiser le milieu réactionnel. Toutefois, une agitation trop importante du milieu réactionnel le déstabilise, entraînant une augmentation du diamètre et donc une diminution du nombre de particules.

En 2011, Chemtob et ses collaborateurs ont montré la possibilité d'amorcer la photopolymérisation d'une miniémulsion d'acrylates avec des UV sans photoamorceur additionnel.^[33] Deux voies ont été explorées : soit un auto-amorçage par les monomères, soit un amorçage assisté par le tensioactif. Dans le cas de l'auto-amorçage par les monomères, les UV-C (100-280 nm) sont suffisamment énergétiques pour générer des radicaux amorceurs à partir d'acrylates. Une étude ultérieure des mêmes auteurs propose deux mécanismes possibles pour la formation des radicaux.^[34] L'irradiation d'un acrylate par des UV-C le fait passer à un état triplet qui en présence d'une autre molécule de monomère, forme un diradical 1,4 (Schéma 2.22a). Suivant les groupements en α de la double liaison, ce diradical libère des radicaux capables d'amorcer la polymérisation. Dans le cas d'un méthacrylate, un arrachement d'hydrogène sera favorisé (Schéma 2.22b) alors que dans le cas d'un acrylate (Schéma 2.22c) un transfert d'hydrogène primera.

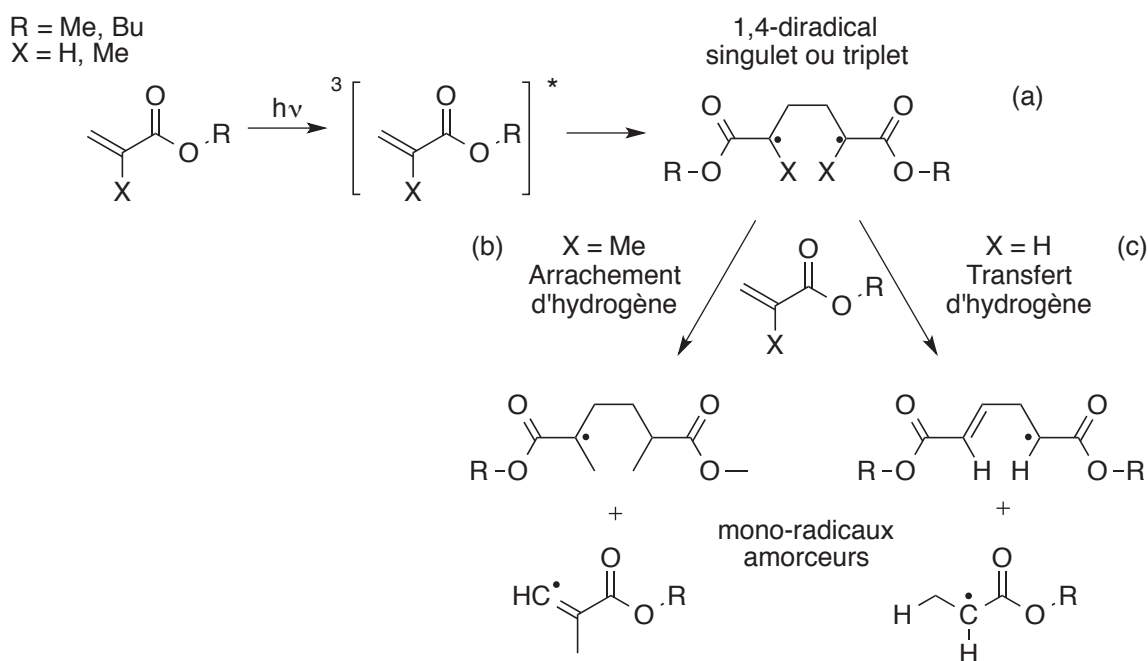


Schéma 2.22 : Mécanisme proposé pour l'auto-amorçage de la polymérisation des acrylates à partir de radicaux issus de la décomposition du monomère sous irradiation UV-C^[34]

L'amorçage assisté par le tensioactif a déjà été mentionné précédemment dans le cas de la polymérisation en microémulsion.^[18,19] Un amorçage similaire a pu être démontré par Chemtob et al. en présence de Dowfax 2A1 (Schéma 2.18). Ce tensioactif est un sulfate de

dodécyle diphenyle éther de sodium qui absorbe à partir de 300 nm. Il est possible de générer des radicaux phénoxy et phényles à partir de l'état excité singulet puis rupture homolytique de la liaison C-O.^[35] Deux modes d'irradiation, avec ou sans filtre, ont été testés. Le filtre utilisé permet de limiter l'irradiation aux longueurs d'ondes supérieures à 300 nm et donc de garantir un amorçage par les radicaux formés uniquement à partir du tensioactif. Une augmentation de la concentration en tensioactif augmente *de facto* la possibilité de former des radicaux amorceurs et donc la vitesse de réaction ainsi que la conversion finale. Sans filtre, les deux sources de radicaux, monomère et tensioactif, augmentent l'efficacité de la réaction. Les auteurs ont ainsi réussi à polymériser des miniémulsions (50-80 nm) d'acrylates en absence de photoamorceur additionnel.

On a déjà précisé que le trajet optique des miniémulsions est court, de l'ordre de quelques dizaines de μm .^[32] Afin de déterminer des conditions de miniémulsion optimales pour la photopolymérisation, Chemtob et ses collaborateurs ont étudié les propriétés optiques de différentes miniémulsions en faisant varier la taille des gouttelettes de 40 à 300 nm.^[36] La taille des gouttelettes de monomère affecte l'absorption et la diffusion du rayonnement incident sur la solution. Plus la taille est fine, plus la diffusion est réduite et la pénétration importante. En revanche, l'absorption est très peu affectée par la dimension des gouttelettes sur la gamme de tailles étudiée. Les auteurs ont donc conclu qu'une taille de gouttelettes inférieure à 100 nm est nécessaire pour minimiser la diffusion du rayonnement et maximiser la pénétration lumineuse dans le milieu.

Consciente du problème lié à la profondeur de pénétration de l'irradiation dans les réacteurs fermés et dans un but d'amélioration du procédé, l'équipe d'Asua s'est aussi intéressée à l'influence du design du réacteur et des photoamorceurs (DMPA, BAPO ou MBPO) sur la polymérisation d'une miniémulsion à 40% massique de styrène et d'acrylate de *n*-butyle (1:1 en masse) co-stabilisée par de l'acrylate de *n*-octadécyle (4 %_{mass/monomère}) en présence de Dowfax 2A1 (20 g L⁻¹ soit 285 fois sa CMC).^[37] Le réacteur utilisé, d'une longueur totale de 4,67 m, est de type tubulaire et comporte onze tubes en quartz de 1 mm de diamètre intérieur pour 400 mm de long reliés entre eux par des coudes en silicone. Il ressort de cette étude que la conversion des monomères augmente avec la concentration en photoamorceur et le temps de résidence. L'incidence de l'irradiation lumineuse est plus complexe et présente un maximum. Une trop grande intensité consommera la totalité du photoamorceur en tête de réacteur laissant la queue de réacteur inactive. Une augmentation de la quantité de photoamorceur permet toutefois de limiter cet effet. Dans tous les cas étudiés, une bimodalité des distributions de masses molaires, plus ou moins prononcée, apparaît. La taille des particules formées, la composition du mélange de monomères et le photoamorceur en

sont à l'origine. Ceci est principalement dû à la taille des particules, la désorption d'un radical depuis les petites particules est favorisée par rapport aux grandes. Cela se traduit par une plus grande terminaison dans les grandes particules et des masses plus faibles. La composition du mélange implique une différence de réactivité des monomères, dans ce cas le styrène est plus réactif et se retrouve principalement dans les chaînes à faible poids moléculaire. Enfin, le nombre de radicaux que peut générer le photoamorceur affectera plus ou moins la distribution des masses molaires. Plus le photoamorceur peut générer de radicaux plus la bimodalité est marquée. Les photoamorceurs étudiés (Schéma 2.23) peuvent former jusqu'à quatre radicaux, BAPO (Schéma 2.23c).

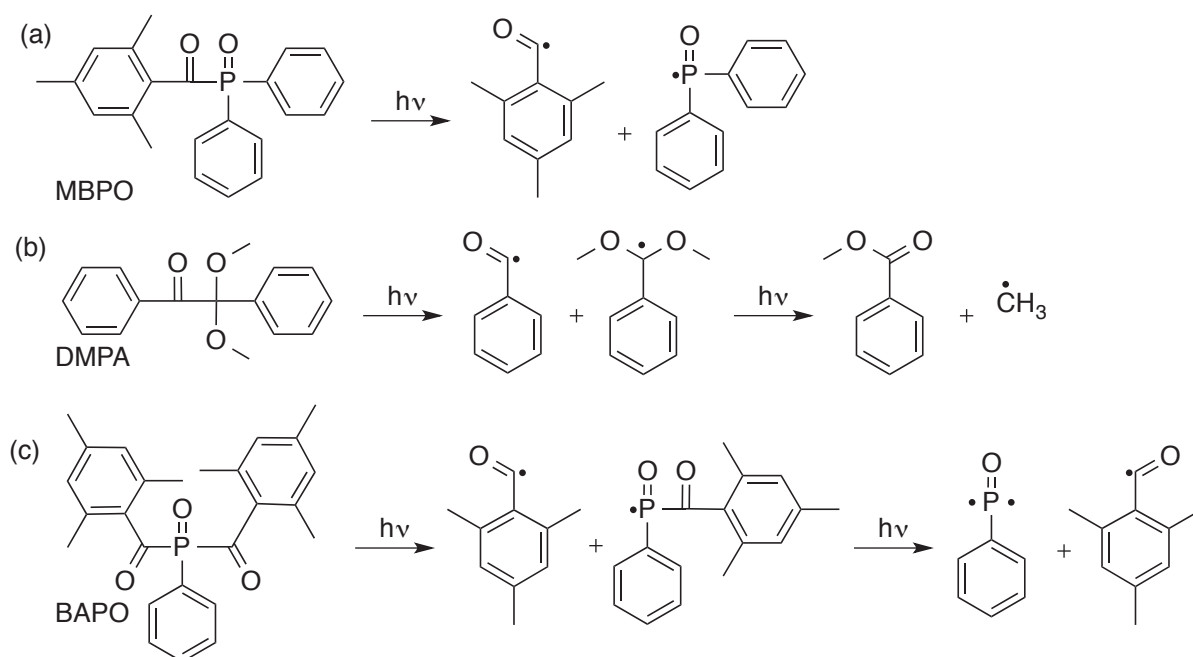


Schéma 2.23 : Mécanismes de rupture des photoamorceurs étudiés pour la photopolymérisation du mélange styrène/acrylate de *n*-butyle en réacteur tubulaire^[37]

Dans les cas où plusieurs réactions de formation de radicaux sont possibles (Schéma 2.23c), une bimodalité encore plus prononcée de la distribution des masses molaires des polymères apparaît. Dans cette étude les auteurs ont donc mis en évidence la nécessité de prendre en compte le temps d'irradiation ainsi que le type de photoamorceur pour moduler les propriétés du latex final avec un taux de solide élevé.

La technique de miniémulsion permet d'obtenir avant polymérisation des gouttelettes de faible taille qui détermineront la taille des particules finales. Comme l'a démontré l'équipe de Chemtob, il est possible, en formant des gouttelettes suffisamment fines d'utiliser des sources d'irradiation UV afin d'amorcer la photopolymérisation des acrylates. Cependant, de

par les nécessités techniques propres à la formation initiale de la miniémulsion, cette approche est difficilement applicable à plus grande échelle.

2.4.4. Polymérisation en émulsion

La technique de polymérisation en émulsion utilise des quantités de tensioactif plus faibles et ne nécessite pas d'apport énergétique comme les ultrasons pour générer les gouttelettes ou de se placer à des concentrations précises en tensioactif, monomère ou co-stabilisant comme c'est le cas en microémulsion.

Le premier exemple de photopolymérisation en émulsion a été reporté par Turro *et al.* en 1980.^[38] Ces derniers ont photopolymérisé le styrène en émulsion dans l'eau avec du SDS en présence d'amorceurs UV organo- ou hydrosolubles tels que la benzoïne **119**, la dibenzylcétone **120** ou l'acide β -cétooglutarique **121** (Schéma 2.24). Les émulsions étudiées contiennent entre 1,8 et 2,7 g de styrène dans 5 à 6 g d'eau, soit des taux de solide théoriques allant de 25 à 30 %, en présence de 1 à 2 %_{mass} de SDS soit entre 4 et 8 fois sa CMC.

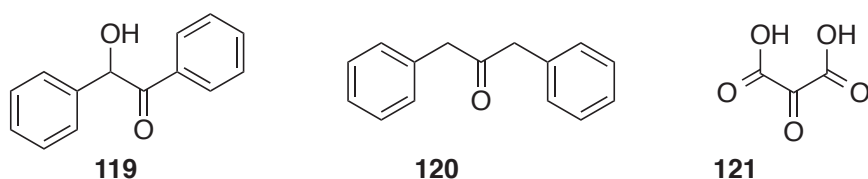


Schéma 2.24 : Photoamorceurs UV-sensibles utilisés par Turro pour la photopolymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence de SDS

Dans le cas des photoamorceurs organosolubles, les auteurs s'appuient sur une étude montrant la possibilité de transférer des radicaux, formés dans des micelles hydrophobes de SDS, vers la phase aqueuse en appliquant un champ magnétique.^[39] Cette technique permet d'éviter la recombinaison des radicaux formés à l'intérieur des micelles à partir d'un amorceur hydrophobe, de les désorber vers la phase aqueuse et amorcer la polymérisation des molécules de monomères présentes dans l'eau. Ces premiers résultats de polymérisation sont repris et approfondis dans une étude ultérieure,^[40] qui montre que l'application d'un champ magnétique n'est efficace que dans le cas d'amorceurs se décomposant suivant la rupture homolytique d'un état excité triplet, suivi d'une α décarboxylation dans le cas de la dibenzylcétone (Schéma 2.25).

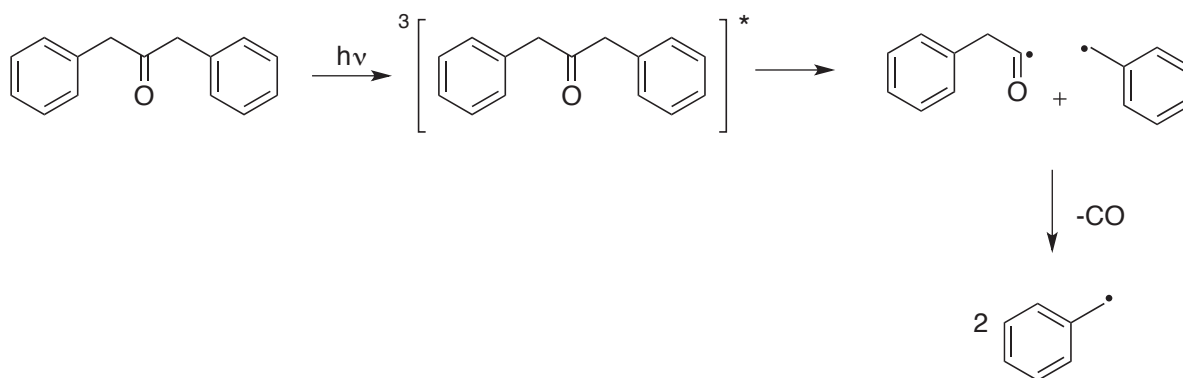
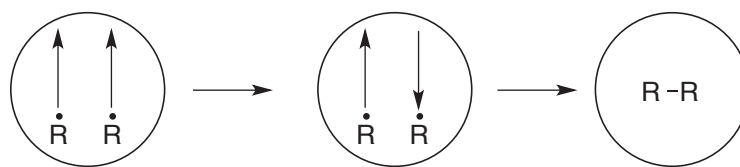


Schéma 2.25 : Rupture homolytique de l'état triplet de la dibenzylcétone utilisée pour l'amorçage de la photopolymérisation du styrène en émulsion dans l'eau avec du SDS^[40]

Comme mentionné plus haut, la présence du champ magnétique favorise la sortie des radicaux formés à l'intérieur des micelles ce qui permet de réduire les réactions de recombinaison (Schéma 2.26).

En absence de champ magnétique



En présence de champ magnétique

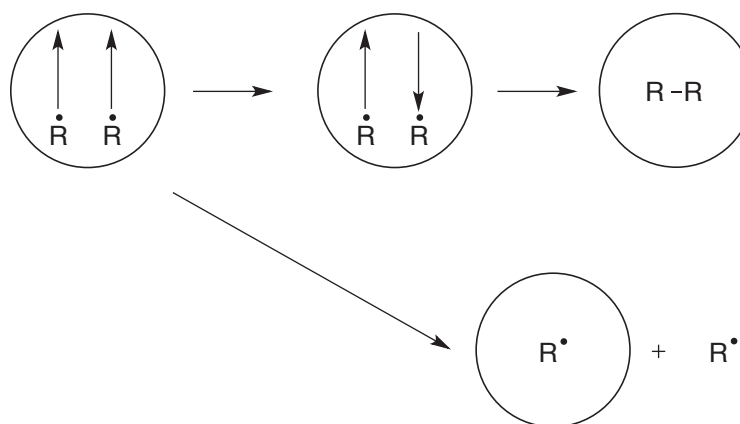


Schéma 2.26 : Désorption des radicaux, formés dans une micelle de SDS à partir d'un état triplet d'une cétone aromatique vers la phase aqueuse, induit par un champ magnétique^[40]

Dans le cas d'un amorceur thermique tel que l'AIBN, aucun effet du champ magnétique n'est observé, ni dans le cas des photoamorceurs hydrosolubles tels que le persulfate de potassium ou l'acide β -cétoglutarique (**14**), le mécanisme de formation des radicaux ne

passant pas par un état excité. Les résultats obtenus pour les polymérisations en présence d'un champ magnétique sont similaires à ceux que l'on peut obtenir avec des amorceurs hydrosolubles thermo- ou photoactivables, tels que le persulfate de sodium ou l'acide β -cétoglutarique. Les auteurs obtiennent des données similaires du point de vue de la masse molaire et de la conversion.

Kubota *et al.* ont montré la possibilité d'améliorer la polymérisation du MMA en solution en présence de sucres.^[41] Le mécanisme d'amorçage présumé passe par la formation de radicaux hydroxyles à partir de peroxyde d'hydrogène produit par la décomposition des sucres sous irradiation UV. C'est en se basant sur ces travaux que Fouassier et Merlin ont pu photopolymériser le MMA (57,1 g L⁻¹) en émulsion dans l'eau avec du SDS (52 mmol L⁻¹ soit 63 fois sa CMC) en présence de différents sucres : glucose, cellobiose, maltose, fructose, sucrose, xylose.^[42] Deux longueurs d'onde ont été employées, 254 nm et 365 nm. Les résultats obtenus à 254 nm sont très vraisemblablement liés à un auto-amorçage comme décrit précédemment dans le cas de la miniémulsion.^[34] Dans le cas d'une irradiation à 365 nm, le mécanisme n'est pas complètement élucidé. Les auteurs excluent un mécanisme radicalaire car aucun signal n'a pu être détecté par résonance électronique paramagnétique (RPE). Il n'est pas précisé l'effet que pourrait avoir un inhibiteur radicalaire ajouté dans le milieu pour exclure formellement ce type de mécanisme.

En 1983, Hudec *et al.* proposent la polymérisation du styrène ou du MMA en émulsion dans l'eau avec du Solvasol 2430, un tensioactif non ionique à base de polyéthylène glycol, en présence d'oxyde de zinc et de 3,6-diaza-1,8-octanediamine (TETA).^[43]

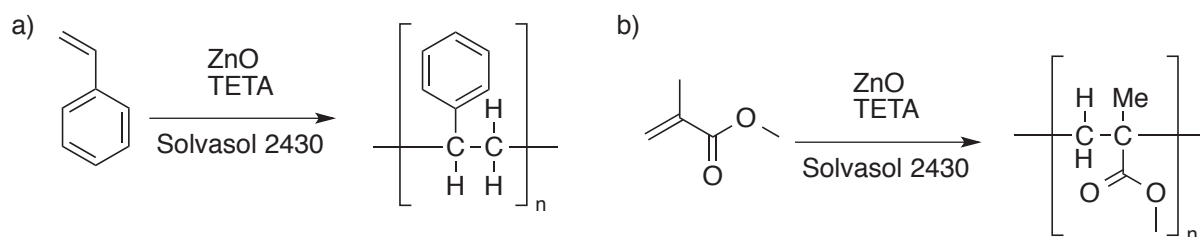


Schéma 2.27 : Photopolymérisation du styrène (a) et du MMA (b) en émulsion avec du Solvasol 2430 en présence de ZnO et TETA^[43]

Dans le cas du MMA, la polymérisation nécessite une lampe au mercure de 250 W alors que la lumière naturelle est suffisante pour le styrène. Le mécanisme d'amorçage n'est pas décrit par les auteurs. Ils attribuent toutefois l'amorçage à la formation de radicaux hydroxyles issus de la décomposition de peroxyde d'hydrogène formé *in situ* par les traces d'oxygène dans le milieu. Le rôle de la tétramine dans le mécanisme d'amorçage n'est pas non plus expliqué,

aucune conversion n'étant obtenue en son absence. Les conversions restent faibles, 50% dans le meilleur des cas pour le MMA et 15% pour le styrène.^[43,44]

Afin d'obtenir du poly(acétate de vinyle) avec des degrés de polymérisation élevés et peu ramifié, Mah *et al.* ont envisagé la photopolymérisation de l'acétate de vinyle à basse température en émulsion.^[45,46] Deux types de tensioactifs ont été employés, un anionique, le sulfate d'éther de poly(oxyéthylène)₁₀ nonyle phénolique d'ammonium **122**^[45] et un non ionique, l'éther poly(oxyéthylène)₂₀ nonyle phénolique **123**.^[46]

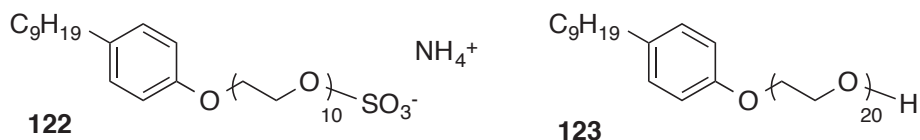


Schéma 2.28 : Tensioactif anionique et vinylique utilisés pour la photopolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle en présence de persulfate de potassium

Dans les deux cas, l'amorçage se fait en irradiant le mélange réactionnel avec des UV en présence de persulfate de potassium (KPS). Une vitesse de polymérisation rapide est observée due à la formation d'un complexe entre le tensioactif et le KPS. Ce complexe posséderait une vitesse de dissociation plus élevée que celle du persulfate seul ($k_{dc} \gg k_d$, Schéma 2.29).

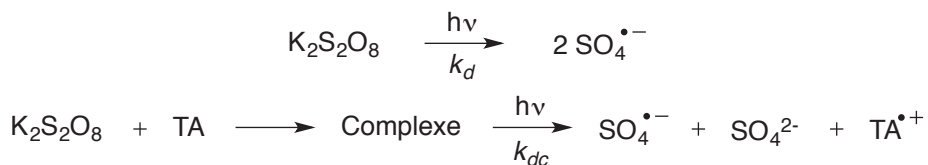


Schéma 2.29 : Formation des radicaux amorceurs à partir d'un complexe tensioactif/persulfate de potassium

Cette association tensioactif/amorceur rapproche la formation des radicaux du lieu de la polymérisation et favorise l'amorçage de celle-ci. L'étude de la polymérisation de l'acétate de vinyle avec le tensioactif non ionique confirme la possibilité de former du PVAc ayant un degré de polymérisation (DP_n) élevé (8600) et un degré de ramification faible (0,52 à 78 % de conversion dans certaines conditions).^[46] C'est aussi le cas avec le tensioactif anionique,^[45] le P_n obtenu et le degré de ramification sont respectivement de 9030 et 0,3 à 71 % de conversion. Le tensioactif anionique **123** permet d'obtenir une plus grande longueur de chaîne. Le faible degré de branchement est rendu possible en travaillant à basse température (0°C) afin de limiter les processus de transfert de chaînes pendant la polymérisation.

En 2003, Shim *et al.* ont développé le composé **124**, un photoamorceur tensioactif activé par irradiation UV pour la polymérisation contrôlée du MMA (Schéma 2.30).^[47]

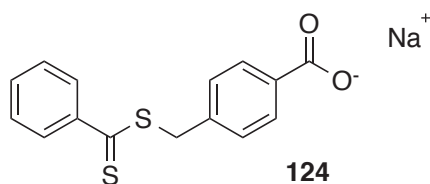


Schéma 2.30 : Photoamorceur tensioactif développé par Shim utilisé pour la polymérisation contrôlée du MMA^[47]

Ils ont pu observer que la taille des particules, la masse molaire et la distribution des masses molaires diminuaient avec la concentration en amorceur. Une augmentation de la température de 60 à 80°C favorise également la conversion et diminue la taille finale des particules mais augmente la distribution des masses molaires.

L'équipe de Hu a comparé trois systèmes amorceurs différents, un thermique (KPS), un photosensible hydrophobe (DMPA) et un photosensible hydrophile (I 2959) pour la polymérisation en émulsion du styrène (taux de solide théorique de 10 %) en présence de bromure d'héxadécyletriméthylammonium (CTAB) (entre 2 et 6 g L⁻¹ soit 5,5 et 17 fois la CMC) (Schéma 2.31).^[48]

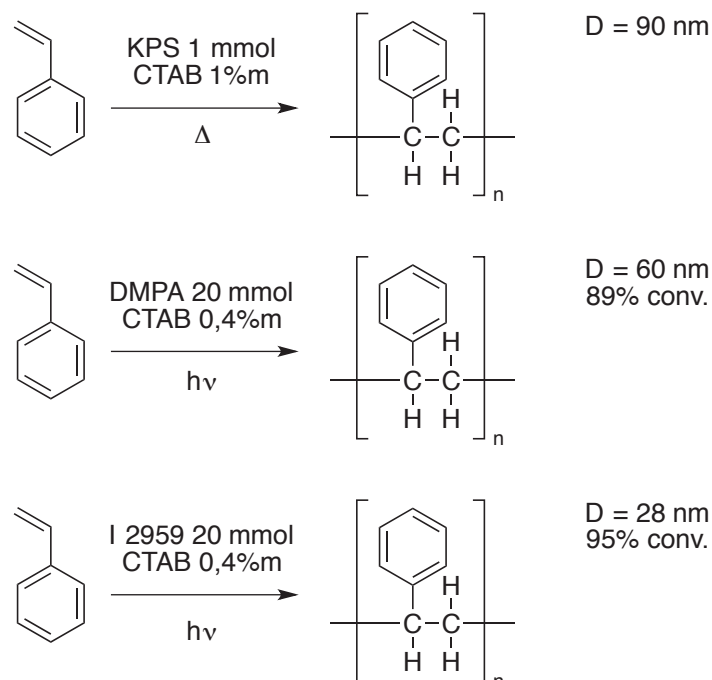


Schéma 2.31 : Conditions de réactions pour l'étude de la polymérisation en émulsion du styrène avec des amorceurs thermiques ou photosensibles hydro- ou organo- solubles^[48]

L'amorçage thermique avec le KPS permet l'obtention d'un latex blanc opaque contenant des particules de 90 nm de diamètre. Pour les deux photoamorceurs, les conversions sont comparables, 95% avec I 2959, partiellement hydrosoluble contre 89% avec la DMPA hydrophobe. L'utilisation du I 2959 permet l'obtention d'un latex transparent contenant des particules d'une taille moyenne de 28 nm. Les auteurs proposent la formation d'un co-stabilisant, par l'introduction de groupements éthylène glycol apportés par l'amorceur en fin de certaine chaîne polymères (Schéma 2.32).

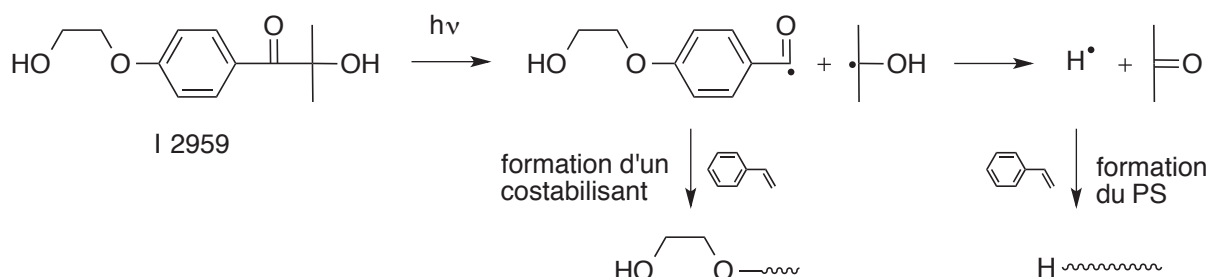


Schéma 2.32 : Photolyse de I 2959 au cours de la polymérisation en émulsion du styrène et possible formation d'un co-stabilisant par introduction d'un groupement éthylène glycol^[48]

La présence de cette fonction alcool permettrait, selon les auteurs, de se rapprocher de conditions de microémulsion et ainsi de réduire la taille des particules. Dans le cas de l'amorceur hydrophobe DMPA, la taille finale des particules est de 60 nm et le latex obtenu est opaque. L'effet de la concentration en tensioactif dans le cas de l'amorceur hydrosoluble montre une augmentation en taille des particules avec la concentration en tensioactif. Une possible double nucléation micellaire et homogène est proposée par les auteurs pour expliquer ce phénomène inverse aux observations habituelles. Enfin, l'influence de l'intensité lumineuse indique une augmentation de la conversion et une diminution de la taille des particules lorsque la puissance d'irradiation augmente. Ceci s'explique par une augmentation du flux radicalaire et donc par un plus grand nombre de particules formées initialement.

Plus récemment, Tauer *et al.* ont montré la possibilité de polymériser du styrène en présence de SDS en utilisant une irradiation visible ou UV.^[49] Les photoamorceurs utilisés sont le bis(4-méthoxybenzoyl)diéthylgermanium (BAG) qui absorbe et forme des radicaux sous irradiation visible et le photoamorceur UV-sensible, BAPO (Schéma 2.33).

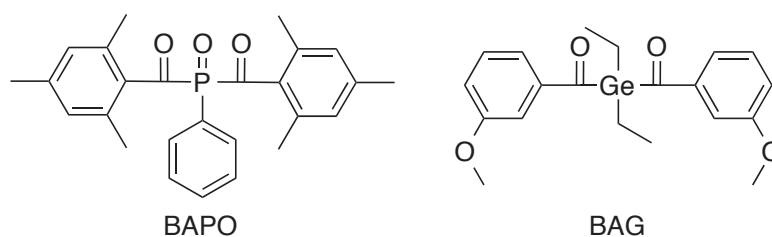


Schéma 2.33 : Photoamorceurs activables par irradiations proche UV ou visible pour la

photopolymérisation en émulsion du styrène en présence de SDS.

Ces deux photoamorceurs n'étant pas hydrosolubles, une importante concentration (0,1 mol L⁻¹) en SDS est nécessaire afin de disperser le monomère contenant le photoamorceur dans la phase aqueuse. Puisque l'amorceur se trouve directement dans les gouttelettes de monomère, le mécanisme est différent de celui rencontré en émulsion classique où l'amorceur se trouve dans l'eau. La phase d'amorçage et de nucléation se produit donc directement dans les gouttelettes de monomère. Ces conditions expérimentales conduisent à la formation d'un coagulat en plus du latex. L'observation des latex en microscopie à balayage montre que le diamètre des particules de polystyrène contenues dans le latex est d'environ 100 nm tandis que les particules formant le coagulat peuvent atteindre jusqu'à 200 μm . Dans le cas de BAPO, il faut environ 50h pour atteindre 80% de conversion, tandis qu'il faut plus de 140 h dans le cas du BAG pour atteindre 60% de conversion. Il est évident que pour des temps de réaction aussi longs, le photoamorceur initial est entièrement consommé avant la fin de la polymérisation. La consommation du monomère restant est rendue possible par un ré-amorçage suite à la fragmentation des bouts de chaînes (Schéma 2.34).

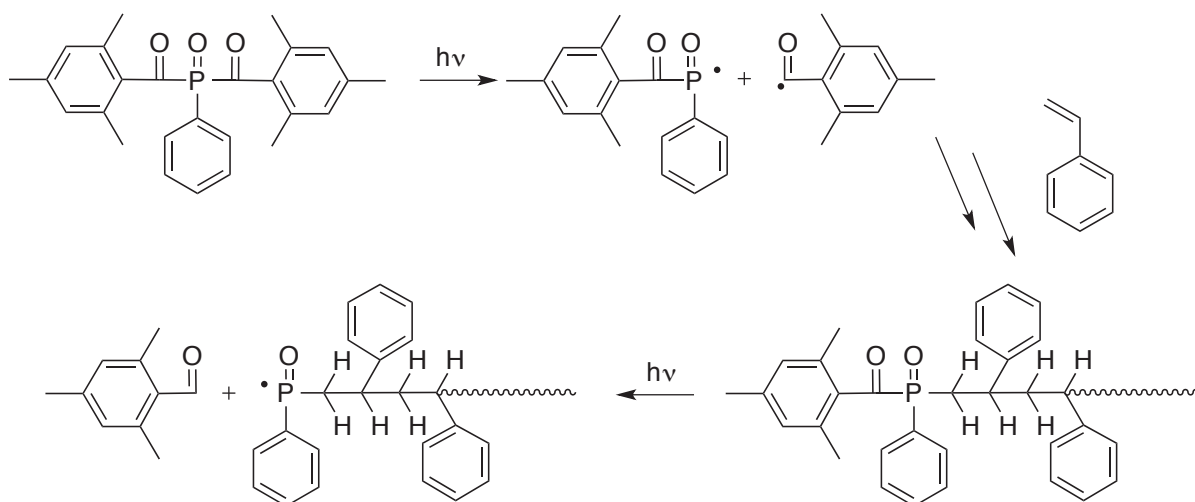


Schéma 2.34 : Fragmentation des bouts de chaînes de polymère observée lors de la photopolymérisation du styrène amorcée par le BAPO sous irradiation visible^[50]

Une telle fragmentation sous irradiation visible a déjà été observée et utilisée pour former des copolymères poly(styrène-*co*-méthacrylate de méthyle) à partir d'un polystyrène fonctionnalisé par un mono-oxyde de phosphine.^[50]

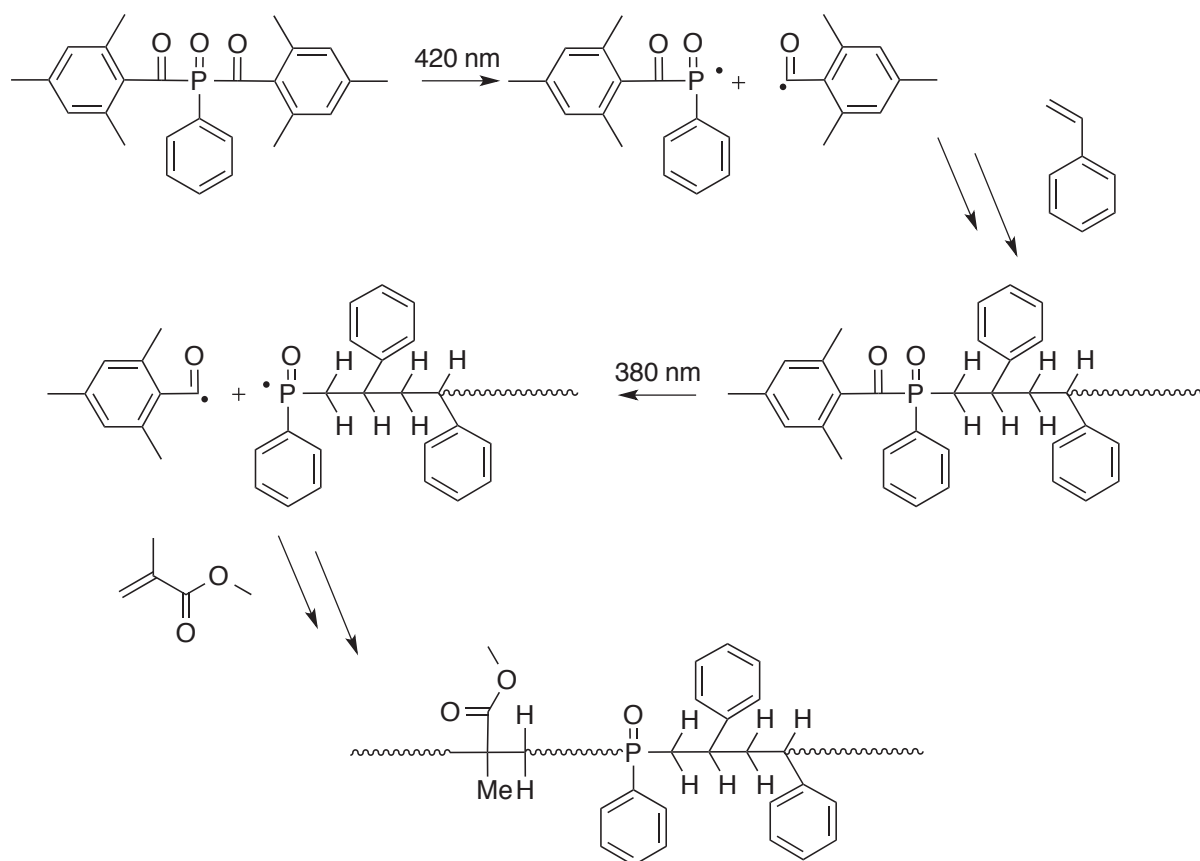


Schéma 2.35 : Formation séquentielle de copolymères poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle) en émulsion amorcée par le BAPO puis la rupture des extrémités de chaîne sous irradiation UV^[50]

En 2012, Tauer a tiré partie de cette rupture de bouts de chaînes pour la photopolymérisation du styrène avec le BAPO-AA **18** comme photoamorceur dans un réacteur à flux continu sous irradiation UV.^[51] Du fait de la conception du réacteur, une très grande quantité de SDS (0,17 mol L⁻¹) dans la phase aqueuse est nécessaire. Cette méthode permet d'avoir plus d'un radical actif par particule contrairement à ce qui est proposé par Smith et Ewart^[5] et entraîne un effet décrit comme « boule de neige » permettant des réactions encore plus rapides et efficaces qu'en polymérisation en émulsion conventionnelle. Cet effet est dû à l'incorporation du photoamorceur au polymère naissant qui pourra générer des nouveaux radicaux amorceurs par photolyse (Schéma 2.36).

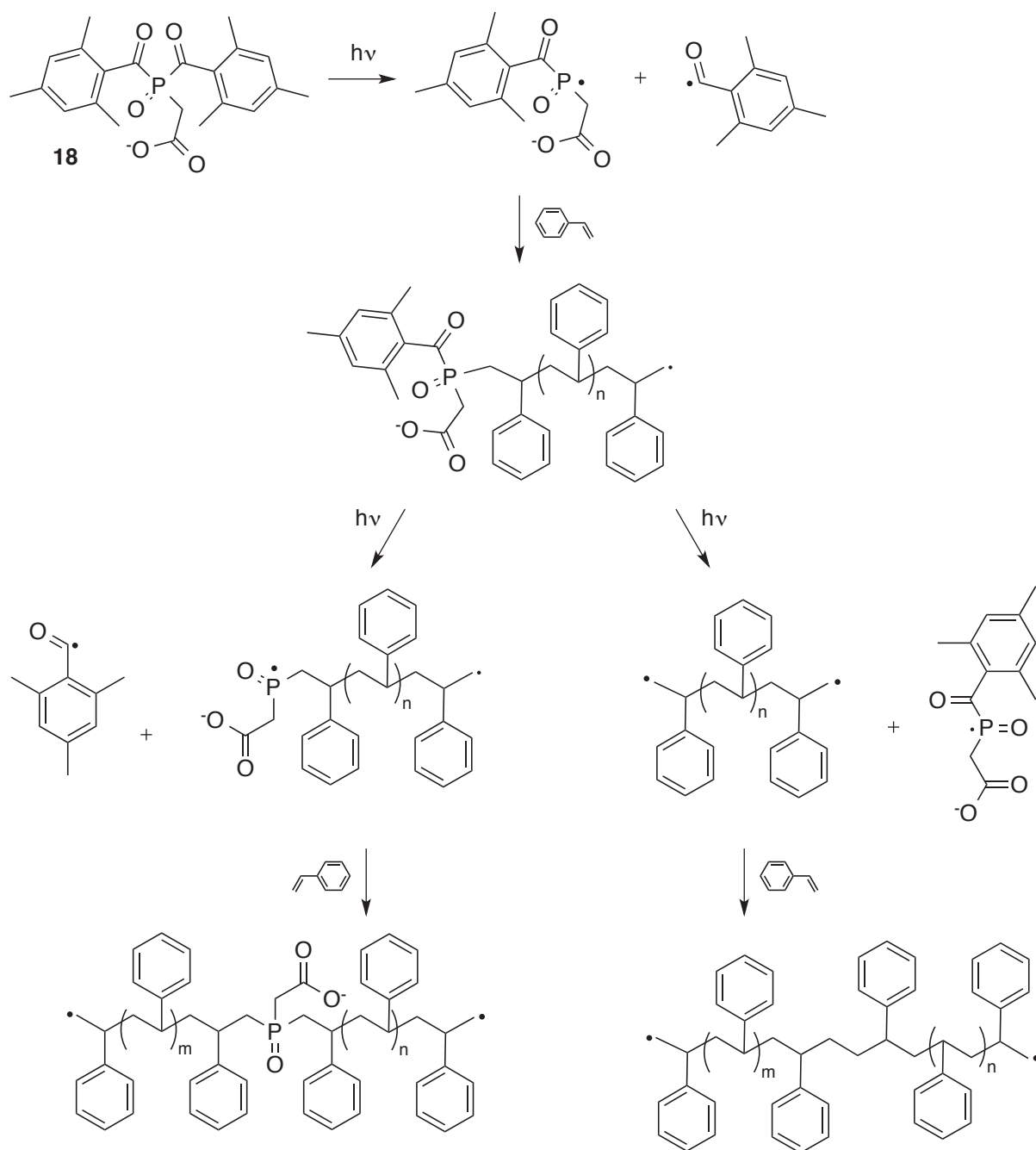


Schéma 2.36 : Décomposition du BAPO-AA, amorçage de la polymérisation du styrène et décomposition des bouts de chaînes permettant l'effet "boule de neige" et la propagation de la polymérisation^[51]

2.5. Conclusions

Nous avons pu voir dans ce chapitre bibliographique que de nombreux paramètres peuvent influencer la photopolymérisation de monomères en milieu aqueux dispersé. En fonction de la quantité de tensioactif engagé dans le procédé, les propriétés du milieu sont grandement impactées. Cela concerne à la fois les propriétés macroscopiques (viscosité, transparence

optique...) et les propriétés microscopiques (tailles des gouttelettes de monomère, lieu d'amorçage...) car les deux sont intimement liés.

Les procédés en microémulsion semblent intéressants dans le cas de polymérisations photoamorcées car le milieu initial est optiquement transparent stable mais cela nécessite de grandes quantités de tensioactif. Leur stabilité thermodynamique implique que la formation d'une microémulsion ne se fait qu'à partir de certaines valeurs de concentrations en monomère et en tensioactif qui ne pourront être que difficilement modulées. De plus, les quantités de monomère engagées sont faibles (taux de solide proches de 4%), rendant cette technique peu attractive à plus grande échelle.

Dans le cas de miniémulsions, la quantité de tensioactif est moindre et des taux de solide plus importants peuvent être visés. La miniémulsion est cinétiquement stable mais nécessite un apport énergétique important pour pouvoir disperser le monomère dans la phase continue et former des gouttelettes de tailles nanométriques. Cette technique est néanmoins appropriée à un photoamorçage de la réaction. Il est en effet possible de moduler la taille des gouttelettes de monomère et donc d'influencer les propriétés optiques du milieu afin de travailler avec certaines longueurs d'onde. Enfin, la technique de polymérisation en émulsion conventionnelle, plus simple à mettre en œuvre et flexible du point de vue des conditions expérimentales a été très peu utilisée en photopolymérisation. En effet, il y a dans la littérature peu d'exemples de ce type et dans la majorité des cas, la source d'irradiation utilise des longueurs d'onde dans les UV nécessitant un matériel adapté à ces longueurs d'onde, qui auront en plus une très faible pénétration dans le milieu. Quelques exemples d'amorçage avec des longueurs d'onde du domaine visible ont été présentés mais aucun ne répond réellement à des conditions dites de polymérisation en émulsion. Soit une très grande quantité de tensioactif est nécessaire, soit l'amorceur n'est pas hydrosoluble. De plus, les temps de réaction sont souvent très longs et les taux de conversion faibles.

A la vue des ces travaux, nous nous sommes intéressés à la polymérisation de monomères, sous irradiation visible, dans des conditions de polymérisation en émulsion plus conventionnelles utilisant des quantités raisonnables de tensioactif, comme c'est le cas avec des amorceurs thermiques ou redox. La possibilité d'amorcer la réaction par une irradiation visible à la place de longueurs d'onde UV est intéressante pour plusieurs raisons. En effet, l'utilisation de longueurs d'UV nécessite des équipements adaptés à celles-ci et leur plus haute énergie peut être dommageable dans le cas de produits sensibles. De plus l'utilisation de lumière en chimie s'inscrit dans une démarche d'économie d'énergie et de développement durable. Les résultats de cette étude basée sur des systèmes amorceurs ternaires composés d'un colorant, de disulfures et de NHC-boranes sont rassemblés dans le

chapitre 4 de ce manuscrit. Il y est discuté l'importance de la solubilité dans le milieu de ces systèmes amorceurs ainsi que l'influence de la quantité de tensioactif mise en jeu et des conditions d'éclairage. Avant cela nous nous sommes également intéressé à la double utilisation d'un NHC-borane en tant que réducteur pour la formation de nanoparticules métalliques dans des mélanges d'acrylates et d'amorceur de la polymérisation sous irradiation du milieu réactionnel pour former des matériaux contenant les nanoparticules.

2.6. Références bibliographiques

- [1] J.-C. Daniel, C. Pichot, *Les latex synthétiques: élaboration, propriétés, applications*, Éditions Tec & Doc, Paris, **2006**.
- [2] M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 441–466.
- [3] F. Candau, M. Pabon, J.-Y. Anquetil, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *153*, 47–59.
- [4] I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *82*, 253–273.
- [5] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 592–599.
- [6] M. Takeishi, H. Yoshida, S. Niino, S. Hayama, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1387–1391.
- [7] J. E. Leffler, Y. Tsuno, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 902–906.
- [8] J.-P. Fouassier, D.-J. Loughnot, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 477–488.
- [9] J.-P. Fouassier, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**.
- [10] M. V. Encinas, A. M. Rufs, S. G. Bertolotti, C. M. Previtali, *Polymer* **2009**, *50*, 2762–2767.
- [11] D. Cochin, F. Candau, R. Zana, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5755–5764.
- [12] D. Cochin, R. Zana, F. Candau, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5765–5771.
- [13] J.-P. Fouassier, D. Riviere, *Polym. Photochem.* **1983**, *3*, 29–45.
- [14] P. L. Kuo, N. J. Turro, C. M. Tseng, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1216–1221.
- [15] I. Capek, J. P. Fouassier, *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 173–181.
- [16] I. Capek, *Polym. J.* **1996**, *28*, 400–406.
- [17] M. Y. Lu, R. Bao, W. Liu, Y. Li, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5341–5345.
- [18] L. Wang, X. Liu, Y. Li, *Langmuir* **1998**, *14*, 6879–6885.
- [19] L. Wang, X. Liu, Y. Li, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3446–3453.
- [20] L. Thijs, S. N. Gupta, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4123–4128.
- [21] K. Jain, J. Klier, A. B. Scranton, *Polymer* **2005**, *46*, 11273–11278.
- [22] J. M. Asua, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1283–1346.
- [23] J. Tonnar, E. Pouget, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Macromol. Symp.* **2009**, *281*, 20–30.
- [24] M. C. Iovu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9346–9354.
- [25] S. Borkar, A. Sen, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3728–3736.
- [26] G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936–3962.

- [27] K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4054–4061.
- [28] J. Tonnar, E. Pouget, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 318–328.
- [29] A. Chemtob, B. Kunstler, C. Croutxé-Barghorn, S. Fouchard, *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 579–587.
- [30] C.-S. Chern, Y.-C. Liou, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2537–2550.
- [31] G. David, F. Özer, B. C. Simionescu, H. Zareie, E. Pişkin, *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 73–78.
- [32] P. A. Hoijemberg, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, J. Poly, A. M. Braun, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8727–8738.
- [33] P. A. Hoijemberg, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2417–2422.
- [34] F. Jasinski, E. Lobry, L. Lefevre, A. Chemtob, C. Croutxe-Barghorn, X. Allonas, A. Criqui, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1843–1853.
- [35] N. Haga, H. Takayanagi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 735–745.
- [36] F. Jasinski, E. Lobry, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, A. Criqui, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1669–1676.
- [37] R. Tomovska, J. C. de la Cal, J. M. Asua, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 7313–7320.
- [38] N. J. Turro, M.-F. Chow, C.-J. Chung, C.-H. Tung, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7391–7393.
- [39] N. J. Turro, M.-F. Chow, C.-J. Chung, G. C. Weed, B. Kraeutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4843–4845.
- [40] N. J. Turro, M. F. Chow, C. J. Chung, C. H. Tung, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1572–1577.
- [41] H. Kubota, Y. Ogiwara, K. Matsuzaki, *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, *20*, 1405–1412.
- [42] A. Merlin, J.-P. Fouassier, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 2357–2359.
- [43] I. Hudec, D. Mikulasova, P. Citovicky, V. Chrastova, *Chem. Zvesti* **1983**, *37*, 485–494.
- [44] D. Mikulasova, V. Chrastova, P. Citovicky, I. Hudec, *Chem. Zvesti* **1983**, *37*, 475–483.
- [45] S. Mah, D. Koo, H. Jeon, S. Kwon, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 2425–2431.
- [46] S. Mah, D. Lee, D. Koo, S. Kwon, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2153–2158.
- [47] S. E. Shim, Y. Shin, J. W. Jun, K. Lee, H. Jung, S. Choe, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7994–8000.
- [48] X. Hu, J. Zhang, W. Yang, *Polymer* **2009**, *50*, 141–147.

- [49] K. Krüger, K. Tauer, Y. Yagci, N. Moszner, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9539–9549.
- [50] E. D. Günersel, Y. Hepuzer, Y. Yağcı, *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, *264*, 88–91.
- [51] P. Laurino, H. F. Hernandez, J. Bräuer, K. Krüger, H. Grützmacher, K. Tauer, P. H. Seeberger, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1770–1774.

Chapitre 3 : Utilisation de NHC-boranes pour la formation de nanoparticules métalliques et leur emprisonnement dans des matrices polymères acryliques

3.1. Introduction	101
3.2. Introduction à la synthèse de nanoparticules métalliques	101
3.3. Stabilisation des nanoparticules métalliques.....	101
3.3.1. Stabilisation électrostatique	102
3.3.2. Stabilisation stérique.....	102
3.4. Méthodes de synthèse	104
3.4.1. A partir de sels métalliques.....	105
3.4.2. Synthèse à partir de composés organométalliques	109
3.4.3. Formation électrochimique	110
3.5. Utilisation de NHC-boranes pour la formation de nanoparticules métalliques et leur emprisonnement dans des matrices polymères	111
3.5.1. Tests en milieu biphasique	111
3.5.2. Tests en milieu organique.....	117
3.5.3. Formation de NP-M et polymérisation d'acrylates.	121
3.6. Conclusions	125
3.7. Références bibliographiques	126

3.1. Introduction

Ce chapitre est constitué de deux parties. La première partie est une courte étude bibliographique présentant les principales méthodes de synthèse des nanoparticules métalliques (NP-M). La seconde partie aborde la synthèse de NP-M à l'aide de NHC-boranes et leur emprisonnement dans des matériaux polymère. Les NHC-boranes étant de bons réducteurs (donneurs d'hydrures)^[1] et sont également connus pour être des photoamorceurs de polymérisation sous irradiation UV,^[2] nous avons envisagé une double utilisation de ces composés. L'objectif ici est d'utiliser un seul réactif, le NHC-borane, pour générer les NP-M puis le matériau polymère de manière séquentielle dans un seul milieu en combinant ces deux propriétés des NHC-boranes. Nous avons d'abord étudié la possibilité de réduire des cations métalliques à l'aide de NHC-boranes en adaptant les méthodes de synthèse précédemment décrites dans la littérature et présentées dans la première partie bibliographique de ce chapitre puis nous avons poursuivi en effectuant la synthèse des NP-M dans un milieu polymérisable composé de mélanges d'acrylates. L'irradiation du milieu avec des longueurs d'onde UV déclenche le caractère amorceur du NHC-Borane présent dans le milieu et permet la polymérisation. Nous avons pu obtenir différents matériaux plus ou moins durs, en fonction de la composition du mélange d'acrylates initial, et observer les NP-M formées par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM).

3.2. Introduction à la synthèse de nanoparticules métalliques

Les NP-M sont à l'origine de nombreux travaux de recherche du fait de leur large domaine d'applications possibles, optique, électronique, biomédical ou encore en catalyse. Les propriétés des NP-M sont dues au fait que les atomes et les molécules se comportent différemment quand ils se présentent sous formes d'assemblages nanométriques par rapport à un état massif ou moléculaire.

Une nanoparticule métallique est constituée de plusieurs atomes métalliques au degré d'oxydation 0. Il en résulte des assemblages atomiques dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm.

3.3. Stabilisation des nanoparticules métalliques

Les NP-M à base de métaux de transition ne sont stables que cinétiquement. La stabilité thermodynamique étant l'état massif du métal, elles ont tendance à s'agréger. Pour prévenir ce phénomène lié aux interactions de Van der Waals, une stabilisation des NP-M est

nécessaire. Pour ce faire, il existe deux techniques principales: la voie électrostatique ou stérique. La combinaison des deux méthodes est aussi possible.^[3]

3.3.1. Stabilisation électrostatique

Cette méthode de stabilisation se fait par l'adsorption de charges à la surface des NP-M. Les métaux de transition étant électrophiles, il est possible de stabiliser des NP-M par adsorption d'anions à leur surface. L'introduction de charges à la surface des NP-M entraîne une répulsion Coulombienne entre les particules ce qui empêche leur agrégation. On utilise généralement pour cela des halogénures, des carboxylates ou encore des polyoxoanions (Schéma 3.1).^[4]

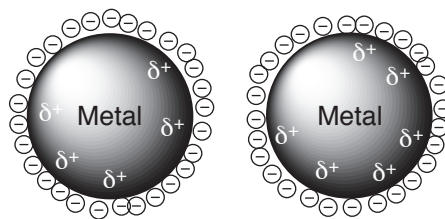


Schéma 3.1 : Stabilisation électrostatique de nanoparticules métalliques par adsorption d'espèces chargées à leur surface

3.3.2. Stabilisation stérique

La stabilisation stérique se fait en entourant les NP-M par une épaisseur de matériau stériquement encombrant. Ce large environnement empêche le rapprochement des particules et leur agrégation (Schéma 3.2).

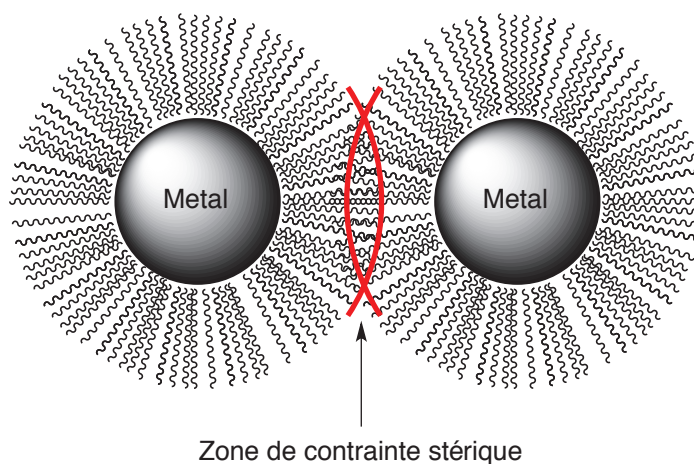


Schéma 3.2 : Représentation schématique de la stabilisation de NP-M par encombrement stérique

Différents stabilisants ayant prouvé leur efficacité pour la stabilisation de NP-M sont reportés dans la littérature, tels que des polymères, des tensioactifs, des liquides ioniques, des ligands ou encore des dendrimères. Quelques exemples de composés sont représentés dans les Schéma 3.3 et Schéma 3.4.

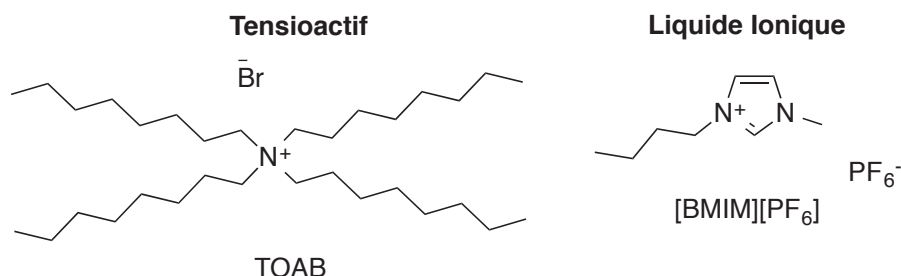


Schéma 3.3 : Exemples de stabilisants chargés pour la stabilisation de NP-M

3.3.2.1. Tensioactifs

L'utilisation de tensioactifs pour stabiliser les NP-M entraîne une stabilisation dite « électrosterique ». Cette stabilisation se produit lorsque l'on réduit un sel métallique en présence de sels d'ammonium quaternaires, tels que le bromure de tétraoctylammonium (TOAB). La périphérie de la NP-M est constituée d'une bi-couche formée par des anions bromures puis les cations tétraoctylammoniums fournissent respectivement la stabilisation électrostatique (positive dans ce cas) et la stabilisation stérique.

3.3.2.2. Liquides ioniques (LIs)

L'intérêt de l'utilisation des LIs pour la synthèse de NP-M est qu'ils servent à la fois de milieu réactionnel et de stabilisants. Comme les tensioactifs, la stabilisation par les LIs se fait tant de manière électrostatique que stérique. L'encombrement stérique peut-être facilement adapté en modifiant les groupements alkyles des liquides ioniques. Ces groupements influenceront les propriétés physico-chimiques du LI mais aussi la stabilisation, la taille et la solubilité des NP-M dans celui-ci.

3.3.2.3. Ligands

L'introduction de ligands ou de petites molécules dans l'environnement des NP-M permet d'apporter des nouvelles propriétés et d'affecter les performances catalytiques de celles-ci en milieu homogène. Des silanes,^[5,6] des thiols,^[7] des phosphines,^[8] ou encore du monoxyde de carbone ont été utilisés. Cette stratégie permet éventuellement d'optimiser les paramètres

qui gouvernent l'efficacité dans les réactions catalytiques y compris l'énantiosélectivité dans certains cas.

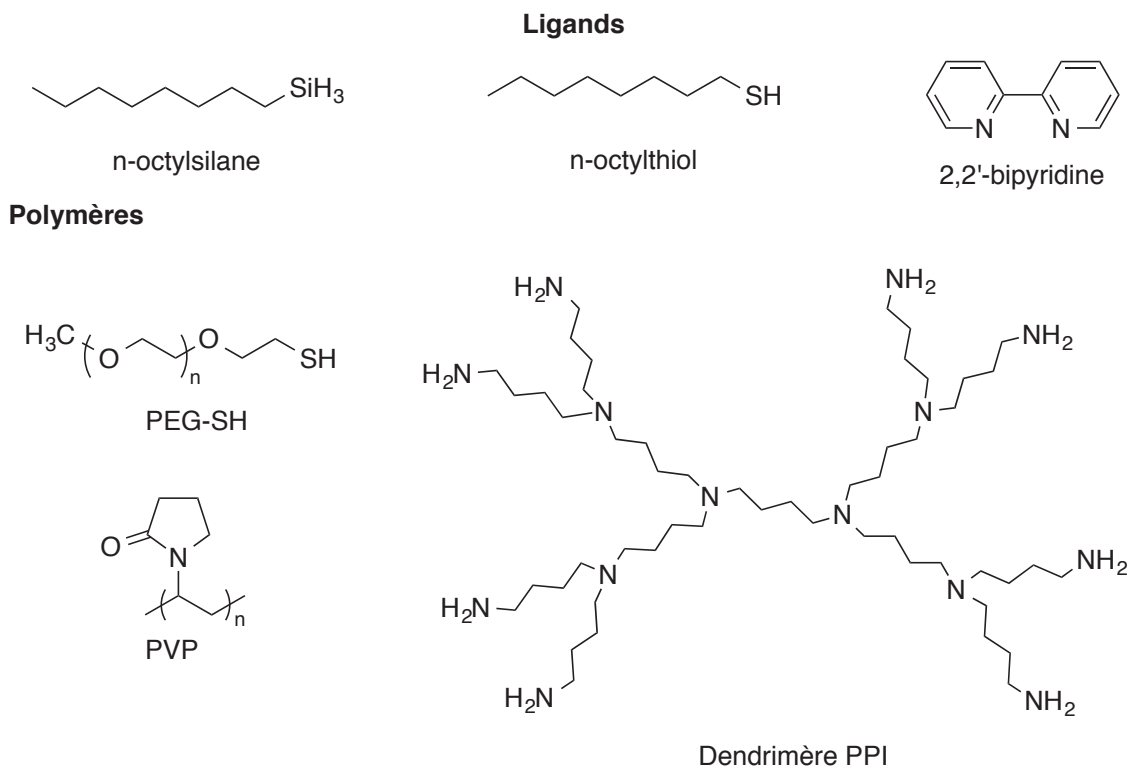


Schéma 3.4 : Exemples de ligands neutres utilisés pour la stabilisation de NP-M

3.3.2.4. Polymères

Dans le cas d'une stabilisation par des polymères, la stabilisation se fait par l'encombrement stérique de l'ensemble des chaînes à la surface des NP-M. Le poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) est largement utilisé car en plus de l'encombrement stérique, les hétéroatomes présents le long de la chaîne jouent le rôle de ligands qui peuvent se lier à la surface des NP-M.^[9]

3.4. Méthodes de synthèse

De nombreuses méthodes de synthèse ont été décrites, qui sont présentées ci-dessous.

3.4.1. A partir de sels métalliques

3.4.1.1. Réduction chimique

Cette technique est la méthode la plus flexible et l'une des plus utilisée. Elle consiste à réduire un sel métallique en solution à l'aide d'un réducteur organique ou inorganique (Schéma 3.5).



Schéma 3.5 : Formation de NP-M par réduction de sels métalliques

Différents agents réducteurs peuvent être utilisés, tels que des gaz : hydrogène,^[10] monoxyde de carbone,^[11] des solvants oxydables comme des alcools^[12] ou encore des sels ou des hydrures tels que le citrate de sodium^[13,14] ou le tétrahydroborate de sodium (NaBH₄).^[7]

La réduction de sels métalliques pour la synthèse de NP-M est une méthode pratique et intéressante car elle peut se faire dans des milieux aqueux, organiques ou même biphasiques en présence de tensioactifs cationiques de type halogénures d'ammoniums quaternaires. Il est ainsi possible d'utiliser de nombreux agents stabilisants différents. Il faut garder à l'esprit que la formation des NP-M est accompagnée de la formation de sels, et que ceux-ci peuvent influencer la réactivité ultérieure des NP-M ainsi formées, par exemple leur activité catalytique.

3.4.1.2. Photosynthèse de NP-M

Différentes méthodes de synthèse photoinduites pour former des NP-M sont possibles.^[15]

Deux techniques sont envisageables, soit une réduction directe par l'irradiation du métal, soit une réduction assistée par un composé activé par l'irradiation.

Photoréduction directe de cations métalliques

La méthode de réduction directe est, par exemple, à l'origine du développement des techniques photographiques après la découverte que certains sels d'argent noircissent à la lumière. Le mécanisme de formation des nanoparticules d'argent a été étudié en solution dans des alcools et fait intervenir un transfert électronique du solvant vers Ag⁺ (Schéma 3.6).^[16,17]

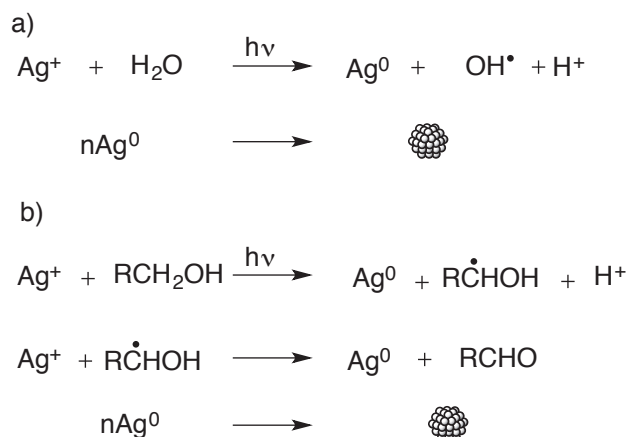


Schéma 3.6 : Synthèse de NP-Ag dans l'eau (a) ou dans un alcool (b)^[16,17]

C'est aussi le cas pour les sels auriques tels que HAuCl_4 ^[18-23] ou encore les sels de platine tels que PtCl_6^{2-} qui forme des nanoparticules de platine sous irradiation UV.^[24-30]

Des exemples de décomposition de complexes métalliques sous irradiation ont aussi été décrits.

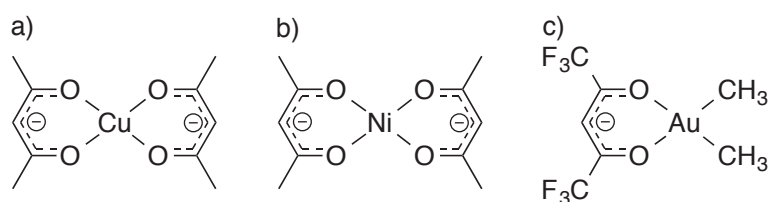


Schéma 3.7 : Exemples de complexes métalliques photo-réductibles

Dans les cas des complexes bis(acétylacétonate) de cuivre ou de nickel (Schéma 3.7 a et b),^[31,32] l'irradiation d'une solution de complexe dans l'éthanol conduit à la rupture de la liaison C-O pour former un Cu(I) et un radical acétylacétonyle. Le radical formé peut arracher un atome d'hydrogène au solvant pour former un radical éthanoyle qui réduit le Cu (I) en Cu (0). L'irradiation du diméthyl acétyl acétone or (III) (Schéma 3.7 c) forme aussi Au (0) en passant par un état excité triplet du complexe qui se décompose pour générer des nanoparticules d'or.^[33]

Photoréduction assistée de cations métalliques

Deux cas sont à considérer dans le cas des réductions photoinduites assistées. Les radicaux réducteurs peuvent être obtenus soit directement par la rupture homolytique d'une liaison d'un composé photosensible, soit par un arrachement d'hydrogène par une autre molécule excitée.

Rupture homolytique :

La rupture homolytique d'une liaison faible est une méthode couramment utilisée en photochimie pour générer efficacement des radicaux.^[34] Différentes ruptures photoinduites ont été ainsi utilisées pour former des NP-M. Sous irradiation UV, la benzoïne subit une rupture homolytique selon un mécanisme de type I de Norrish (Schéma 3.8).

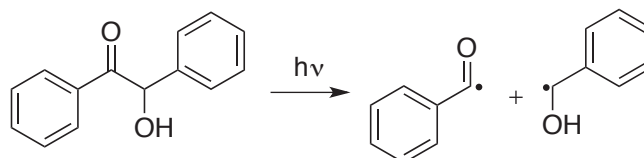


Schéma 3.8 : Mécanisme de rupture photoinduit de la benzoïne

Les radicaux benzyles et benzoyles ainsi obtenus ont été utilisés pour former des NP d'Au et aussi des NP bimétalliques Au/Ag ou Ag/Cu.^[35-37] Sur le même modèle de molécule, à savoir une fonction alcool portée par le carbone en α d'une cétone benzylique, l'utilisation de l'Irgacure-2959 (Schéma 3.9), un photo-amorceur UV hydrosoluble, permet la formation de NP-Au dans l'eau.

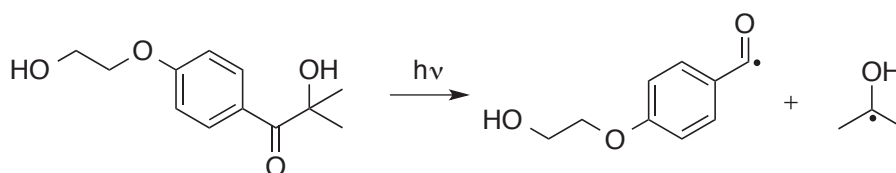


Schéma 3.9 : Mécanisme de rupture photoinduit de l'Irgacure-2959

D'autres ruptures homolytiques de liaisons ont été utilisées pour la synthèse de NP-M. La rupture de la liaison N-H de carbazoles, depuis un haut état excité, est possible avec une méthode utilisant deux lasers (Schéma 3.10).

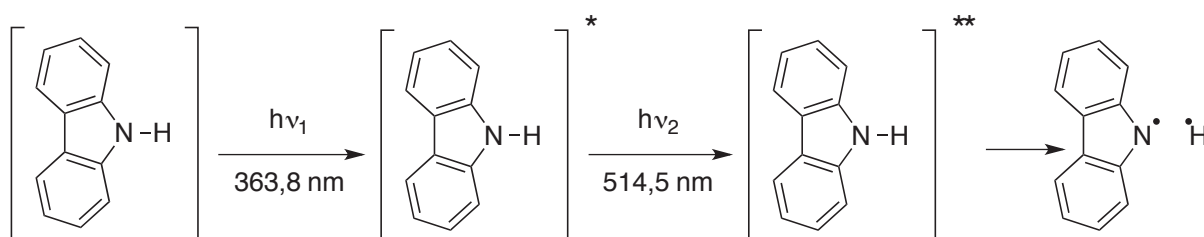


Schéma 3.10 : Mécanisme de rupture d'un carbazole depuis le plus haut état excité^[38]

Un laser UV (363,8 nm) fait passer le carbazole dans le premier état excité singulet, S_1 , qui par une conversion inter système décroît à l'état triplet T_1 . L'irradiation de ce carbazole à l'état T_1 par un laser visible (514,5 nm) permet de le porter dans un état singulet de plus haute énergie $S_{n>1}$. Une rupture homolytique de la liaison N-H a lieu sur cet état excité. La

rupture de la liaison libère un radical carbazyle et un atome d'hydrogène fortement réducteur.^[38] Cette méthode de formation de radicaux a été utilisée pour obtenir des NP-Au dans des matrices polymère.^[39]

Arrachement d'hydrogène :

Parmi les systèmes permettant la formation de radicaux par arrachement d'hydrogène sous irradiation UV, le plus utilisé est celui à base de cétones, généralement aromatiques, en présence d'un alcool, primaire ou secondaire (Schéma 3.11).

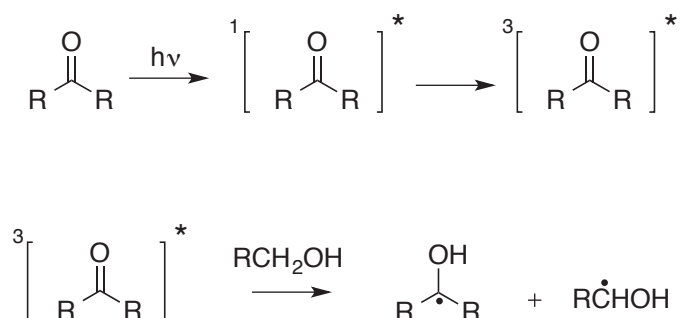


Schéma 3.11 : Mécanisme de formation de radicaux cétyles par arrachement d'hydrogène

L'excitation d'une cétone (benzophénone, acétone, méthylphénylcétone) par une irradiation UV conduit à un état triplet qui peut arracher un atome d'hydrogène de l'alcool (en α de l'oxygène) pour former un radical cétyle. Ces radicaux cétyles, très nucléophiles, peuvent ensuite réduire des cations métalliques pour former les NP-M.^[40-42]

3.4.1.3. Synthèse assistée par les ultrasons

La synthèse de NP-M par sonication de sels métalliques en solution aqueuse en présence de propan-2-ol ou de PVP comprend trois étapes. Ces trois étapes ont lieu dans différents endroits du milieu réactionnel (Schéma 3.12). La formation des espèces actives a lieu dans les bulles de cavitation où de hautes températures (> 5000 K) et pressions (> 20 MPa) permettent la formation de radicaux par homolyse tandis que la réduction du métal se produit à l'interface bulle/solution (de nouvelles espèces actives favorisant la réduction du métal peuvent également se former lors de cette étape), Enfin, la croissance des particules a lieu en solution.

(i)

Dans les bulles de cavitation



(ii)

A l'interface bulles/solution



Reduction du métal



(iii)

Croissance des particules



Schéma 3.12 : Mécanisme proposé pour la formation de NP-Au par des ultrasons (20 kHz, 23 – 47 W cm⁻³) en présence de propan-2-ol^[43]

3.4.2. Synthèse à partir de composés organométalliques

3.4.2.1. Décoordination de ligands

Cette approche, proposée par Chaudret et Philippot^[44] repose sur la réactivité des complexes métalliques vis-à-vis de la décoordination ou de la réduction des ligands. Le complexe type pour ces synthèses de NP-M est composé d'un métal de transition au degré d'oxydation zéro et de ligands comportant des oléfines hydrogénables (Schéma 3.13).

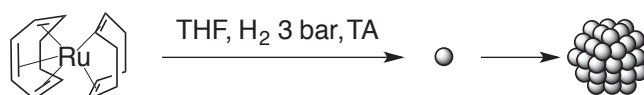


Schéma 3.13 : Synthèse de NP-Ru sous pression d'hydrogène à partir de Ru[COD][COT]^[44]

La réduction des oléfines par l'hydrogène forme des alcanes cycliques inactifs vis-à-vis des nanoparticules. Après décoordination des ligands, les atomes métalliques coalescent pour former les NP-M. Des stabilisants tels que des polymères (PVP, acétate de cellulose) dans le milieu sont nécessaires pour contrôler la taille et la distribution de taille des particules ainsi formées. Cette méthode de synthèse permet donc de contrôler la taille des particules mais aussi la nature des ligands présents à leur surface.

3.4.2.2. Synthèse en phase gaz

Dans le cas de la synthèse de NP-M en phase gaz, la formation d'une vapeur sursaturée est générée dans une atmosphère de gaz vecteur. La phase gaz est formée à partir de composés métalliques volatils à basse pression. Le refroidissement subséquent de cette phase gaz par transfert dans une atmosphère de solvant organique induit la nucléation et la formation des NP-M (Schéma 3.14). Des colloïdes d'Au^[45] ou de Pt^[46] dispersés dans l'acétone ont été synthétisés selon ce procédé.

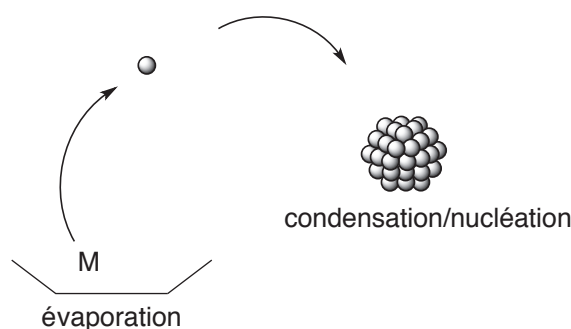


Schéma 3.14 : Représentation schématique de la formation de NP-M en phase gaz

Klabunde *et al.* ont également formé par cette méthode des colloïdes d'Au, de Pd ou d'Ag en suspension dans le styrène à -78 °C. Ce dernier a ensuite été polymérisé en présence de 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) à 65 °C.^[47] Des particules métalliques d'un diamètre compris entre 7 et 15 nm mal réparties dans la matrice polymère ont été obtenues par cette méthode.

Cette technique de préparation nécessite des dispositifs adaptés et ne permet pas forcément un très bon contrôle de la taille des particules.

3.4.2.3. Autres décompositions de complexes organométalliques

Différentes décompositions de complexes organométalliques peuvent conduire à la réduction du cation métallique à son degré d'oxydation zéro. Par exemple les décompositions thermiques de l'acétate de palladium,^[48,49] de l'acétylacétonate de palladium^[50] ou encore d'halogénures de platine^[51] dans l'*iso*-butylméthylcétone à haute température conduisent à l'obtention de colloïdes de palladium ou de platine. Certaines de ces synthèses réalisées en l'absence de stabilisant conduisent à des distributions de tailles des particules larges.

3.4.3. Formation électrochimique

L'électro dissolution chimique d'une électrode sacrificielle de métal, dans une solution d'halogénure d'ammonium quaternaire dans un solvant organique (THF, ACN) permet la

formation en solution de cations métalliques. La réduction à la cathode, composée du même métal que ces cations, à l'état zéro permet après agrégation et nucléation la formation des NP-M en présence des ammoniums qui ont ici un double rôle de stabilisants et d'électrolyte (Schéma 3.15).^[52]

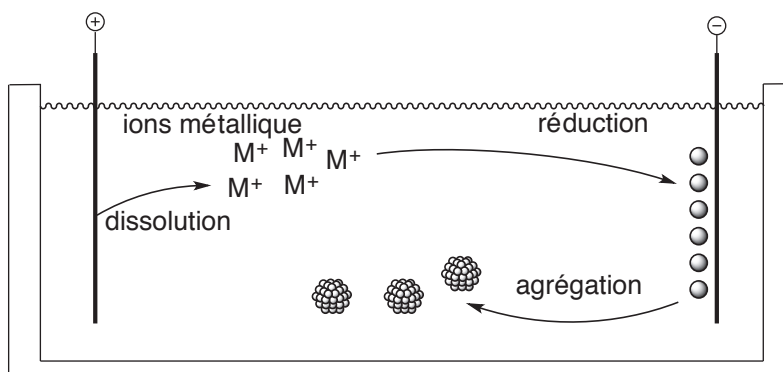


Schéma 3.15 : Formation électrochimique de NP-M^[52]

L'un des intérêts principal de cette méthode est la possibilité de contrôler la taille des particules en faisant varier l'intensité du courant appliqué.

3.5. Utilisation de NHC-boranes pour la formation de nanoparticules métalliques et leur emprisonnement dans des matrices polymères

Comme présenté dans la première partie de ce chapitre, de nombreuses techniques de préparation de NP-M sont possibles. Notre objectif ici est une double utilisation de différentes propriétés des NHC-boranes. Comme NaBH_4 , les NHC-boranes non-substitués peuvent être des donneurs d'hydrures.^[1] Dans le cas des NHC-boranes substitués, il est possible de former des radicaux thiyles et boryles sous irradiation UV par rupture homolytique d'une liaison B-S selon un mécanisme de type I.^[2]

3.5.1. Tests en milieu biphasique

3.5.1.1. NHC-boranes non fonctionnalisés

En nous basant sur le mode opératoire utilisant des silanes comme stabilisants, développé au laboratoire,^[5] nous avons essayé la réduction de l'acide aurique par différents NHC-boranes (Schéma 3.16).

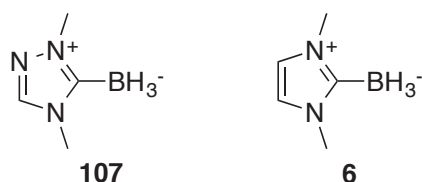


Schéma 3.16 : NHC-boranes utilisés pour la synthèse de NP-Au en milieu biphasique

Le mode opératoire original consiste à transférer l'acide aurique d'une solution aqueuse dans une phase organique de toluène à l'aide du TOAB. Une fois la totalité du métal transféré en phase organique, l'octylsilane (10 équivalents par rapport au métal), ligand servant à stabiliser les NP-Au est ajouté, puis une solution de NaBH_4 (2 équivalents) pour réduire les cations métalliques. Nous avons suivi ce mode opératoire en remplaçant le NaBH_4 par le NHC-borane hydrosoluble **107**. Comme avec NaBH_4 lors de l'ajout de la solution réductrice de **107** au milieu, un dégagement de dihydrogène est observé. Ce dégagement gazeux est accompagné d'un changement de couleur de la solution, du orange au violet foncé, mettant en évidence la formation des NP-Au. La solution n'est cependant pas stable et précipite rapidement.

Le test avec le NHC-borane **6** en solution dans le toluène conduit aussi à un dégagement gazeux accompagné d'un changement de couleur. La solution obtenue est cependant suffisamment stable pour être analysée par HRTEM.

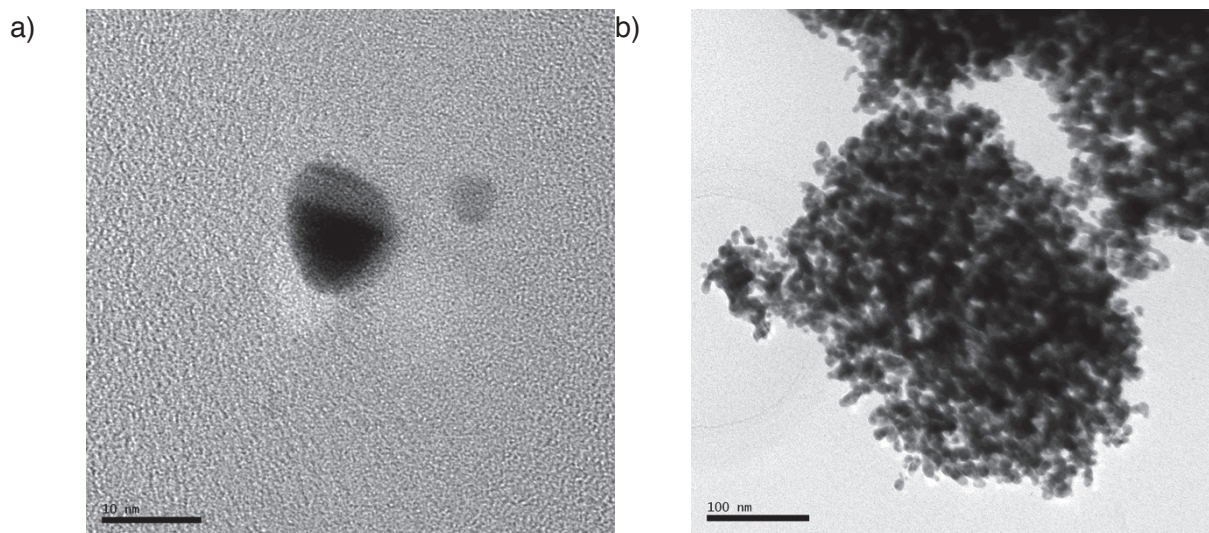


Figure 3.1: Clichés HRTEM d'un colloïde d'or stabilisé par 10 équivalents d'octylsilane obtenu en milieu biphasique eau/toluène en présence de TOAB avec 2 équivalents de **6**

Les images de microscopie HRTEM (Figure 3.1) montrent bien la formation de NP-Au. Très peu de particules isolées sont observées, la majorité d'entre elles sont agrégées. Cette formation d'agrégats est potentiellement due à un trop grand pouvoir réducteur du NHC-borane, une réduction trop rapide du sel métallique ne permet pas une stabilisation suffisante

des NP-Au par le *n*-octylsilane. Nous avons donc testé la formation de NP-Au dans les mêmes conditions mais avec un défaut de réducteur **6**.

L'utilisation de 0,6 équivalents de NHC-borane **6** montre aussi la présence d'agrégats de particules. Cependant un plus grand nombre de particules isolées par rapport au test avec 2 équivalents est observé (Figure 3.2). La diminution de la quantité de NHC-borane **6** à 0,4 (Figure 3.3) et 0,2 équivalents (Figure 3.4) confirme cette tendance à diminuer la quantité d'agrégats.

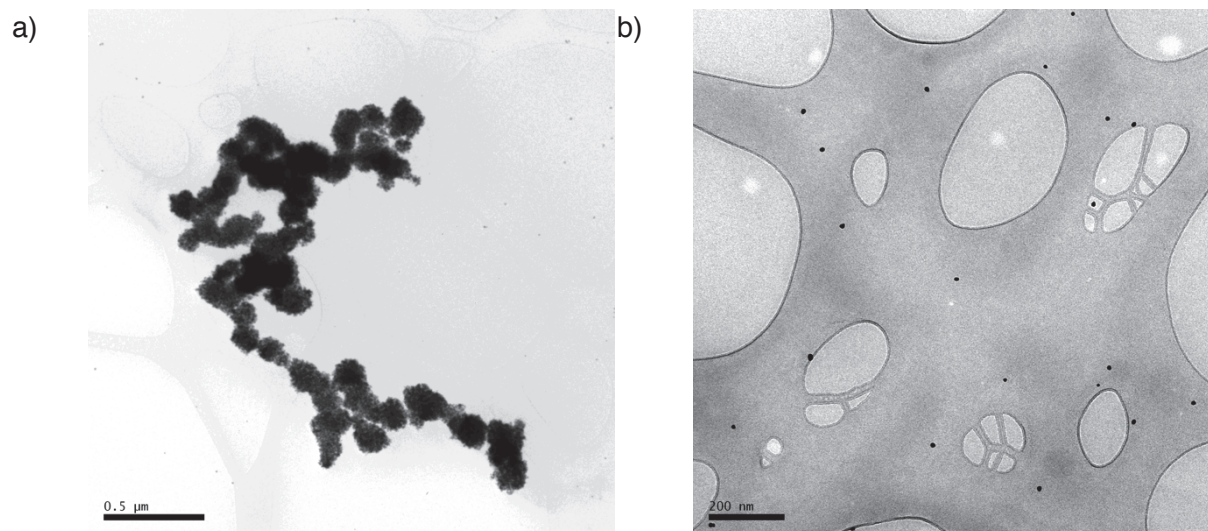


Figure 3.2 : Clichés HRTEM d'un colloïde d'or stabilisé par 10 équivalents d'octylsilane obtenu en milieu biphasique eau/toluène en présence de TOAB avec 0,6 équivalents de **6**

La réduction de l'acide aurique par 0,4 équivalents de NHC-borane **6** montre aussi la formation d'agrégats de particules (Figure 3.3a) mais ceux-ci sont en présence d'un plus grand nombre de particules indépendantes.

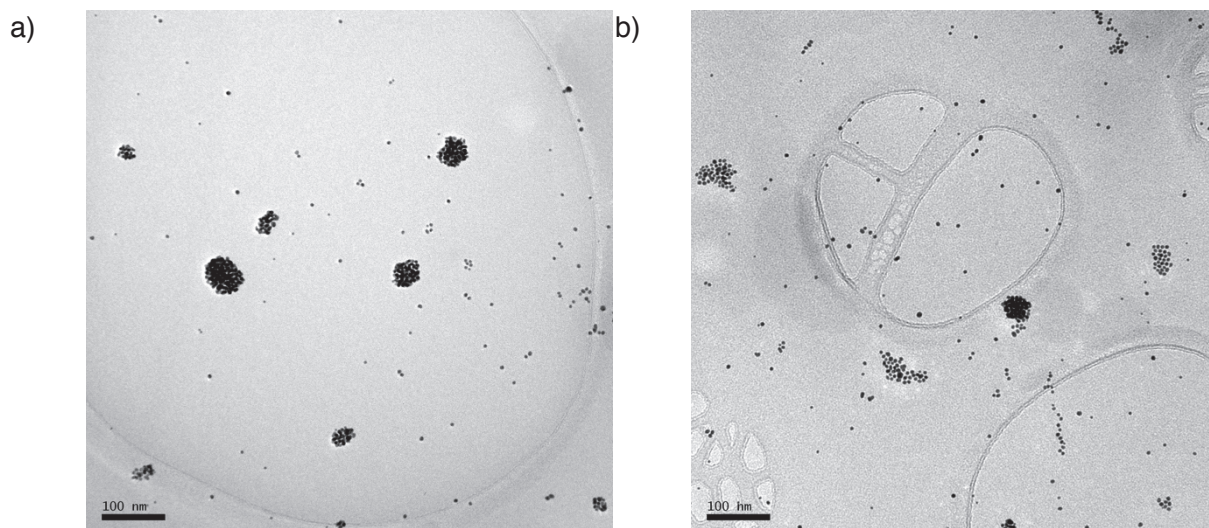


Figure 3.3 : Clichés HRTEM d'un colloïde d'or stabilisé par 10 équivalents d'octylsilane obtenu en milieu biphasique eau/toluène en présence de TOAB avec 0,4 équivalents de **6**

Enfin la réduction par 0,2 équivalents de NHC-borane (Figure 3.4) ne montre pas les agrégats observés dans des conditions utilisant une plus grande quantité de réducteur. Des amas de NP-Au sont visibles mais la plupart des particules contenues au sein de ces amas sont indépendantes les unes des autres.

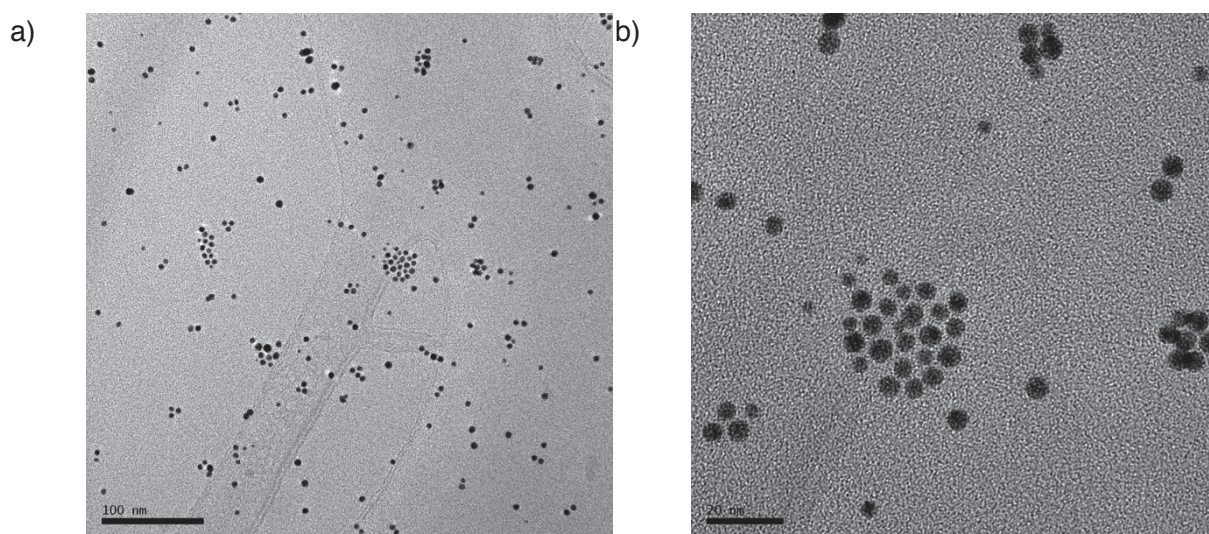


Figure 3.4 : Clichés HRTEM d'un colloïde d'or stabilisé par 10 équivalents d'octylsilane obtenu en milieu biphasique eau/toluène en présence de TOAB avec 0,2 équivalents de **6**

Cette première série d'expérience nous a permis de montrer la possibilité de réduire Au^{3+} pour former des NP-Au à l'aide d'un NHC-borane non fonctionnalisé. Ceci est possible grâce au caractère hydrure des atomes d'hydrogène portés par le bore.

3.5.1.2. NHC-borane 3 fonctionnalisé avec des groupements thionaphtyles

Les équipes de Lacôte et Lalevée ont montré la possibilité de rompre la liaison B-S des NHC-borane substitués sous irradiation UV et générer des radicaux boryles et thiyles (Schéma 3.17).^[2]

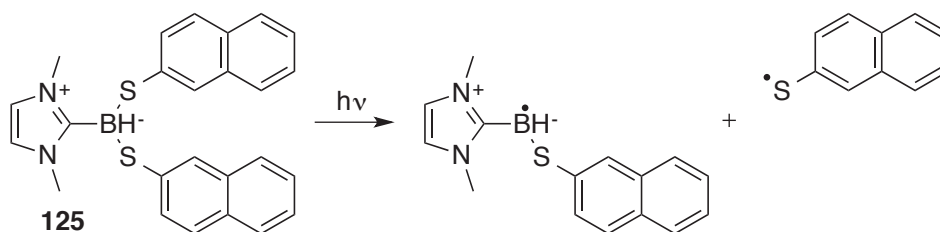


Schéma 3.17 : Mécanisme de rupture homolytique de type I de la liaison B-S du NHC-borane **125** et formation de radicaux boryles et thiyles

Il nous semblait donc envisageable d'utiliser ces composés comme photoamorceurs pour la réduction de cations métalliques et la formation de NP-M. L'intérêt de l'utilisation de ce type de composé est la formation de radicaux thiyles en plus des radicaux boryles lors de leur décomposition. Ces radicaux thiyles pourraient alors être utilisés pour stabiliser les NP-M formées.

La réduction de l'acide aurique par 1 équivalent de **125** en milieu biphasique eau/toluène en présence de 4,8 équivalents de TOAB a été réalisée comme décrit précédemment pour le NHC-borane **6**. Après solubilisation de l'acide aurique dans l'eau et transfert de l'or dans la phase organique, le NHC-borane **125** en solution dans le toluène est lentement ajouté en absence d'irradiation UV additionnelle à l'éclairage du laboratoire. Nous avons alors observé un changement de couleur et un dégagement gazeux. La solution colloïdale ainsi obtenue a pu être analysée par HRTEM (Figure 3.5).

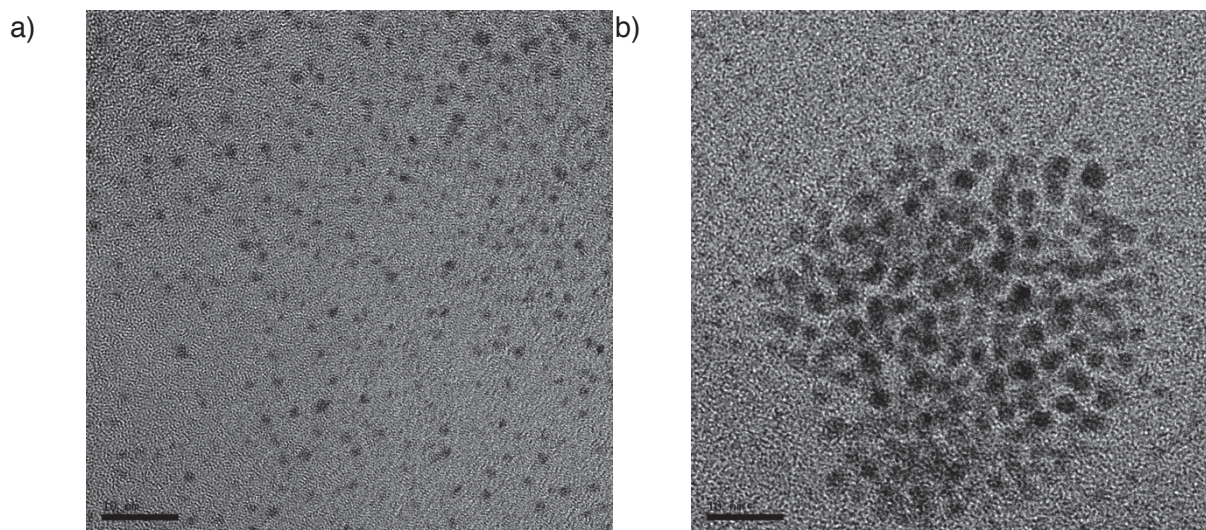


Figure 3.5 : Clichés HRTEM d'un colloïde d'or obtenu en milieu biphasique eau/toluène sans stabilisant par réduction d'acide aurique avec 1 équivalent de **125** sans irradiation

La Figure 3.5a montre une bonne répartition des NP-Au dans le milieu, quoique quelques agrégats de particules soient aussi observés (Figure 3.5b). L'analyse des clichés nous permet de déterminer une taille moyenne des particules de 1,1 nm avec une distribution de taille de particules étroite (Figure 3.6) qui peut s'avérer utile et intéressante pour des applications futures.

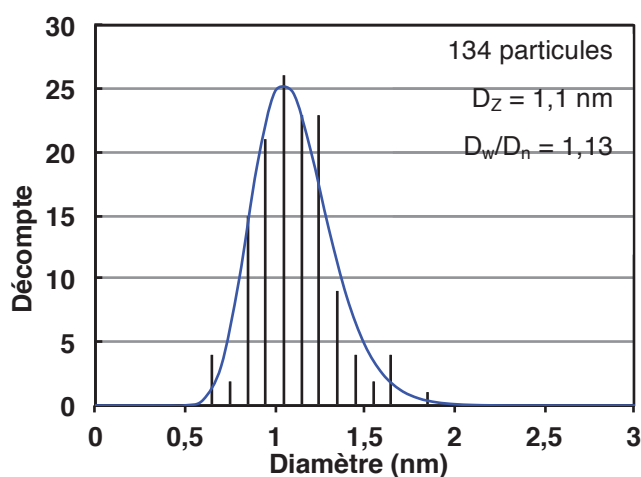


Figure 3.6 : Histogramme de distribution de taille des NP-Au synthétisées avec le NHC-borane **3** en milieu biphasique

Les NHC-boranes porteurs de groupements sulfures sont donc suffisamment réducteurs pour former des NP-Au sans irradiation en solution dans le toluène.

3.5.2. Tests en milieu organique

L'objectif final de cette étude étant de faire une double utilisation des NHC-boranes pour générer des NP-M et former des matériaux polymère les emprisonnant. Nous avons déjà montré que les NHC-boranes fonctionnalisés avec des groupements thionaphtyles sont de suffisamment bons réducteurs pour former des NP-M. Il a été montré par Lacôte et Lalevée que les NHC-boranes tels que **125** sont efficaces pour le photoamorçage sous irradiation UV de la polymérisation des acrylates tel que le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) (Schéma 3.18).^[2]

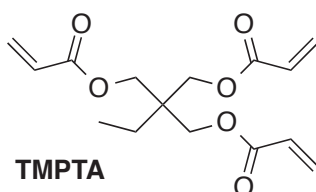


Schéma 3.18 : Structure du triacrylate de triméthylolpropane TMPTA

Après polymérisation (réticulation) le TMPTA forme un solide, il nous a donc paru intéressant d'utiliser le NHC-borane **125** pour générer les NP-M et amorcer la photopolymérisation pour obtenir un matériau enfermant des NP-M.

3.5.2.1. Réduction d'acétate d'or dans le THF ou l'acétonitrile

Avant de procéder à la formation de NP-M dans des acrylates et pour nous assurer de la possibilité de générer des particules dans des conditions autres que celles précédemment étudiées (milieu biphasique eau/toluène) nous avons effectué des tests de synthèse de particules dans différents solvants organiques.

Un essai de réduction de l'acétate d'or III ($\text{Au}(\text{OAc})_3$) dans le THF par 3 équivalents de **125** n'est pas très efficace. Après addition de la solution de NHC-borane à la solution d'or aucun changement de couleur notable n'est observé. Après dilution d'une partie du milieu réactionnel et analyse par HRTEM de l'échantillon nous avons tout de même observé la formation de NP-Au (Figure 3.7).

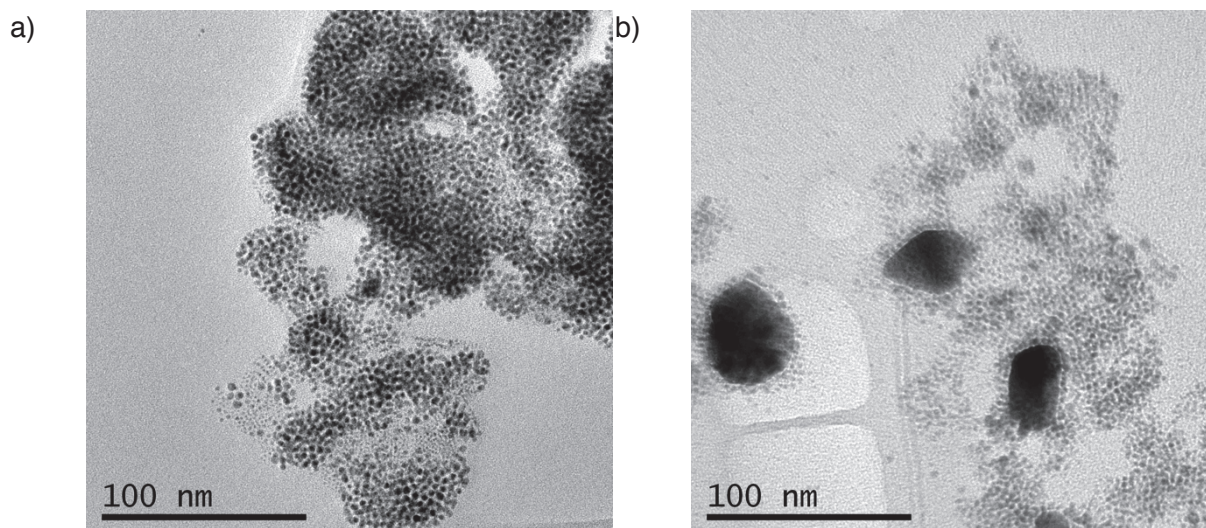


Figure 3.7 : Clichés HRTEM d'un colloïde d'or dans le THF préparé à partir d' $\text{Au}(\text{OAc})_3$ en présence de 3 équivalents du NHC-borane **125**

La Figure 3.7b met en évidence la présence d'éléments massifs de grande taille montrant une mauvaise réduction du métal. Pour étudier l'influence que peut avoir le solvant sur la réduction nous avons réalisé l'expérience dans l'acétonitrile. Après dissolution de l'acétate d'or dans de l'acétonitrile, une solution de NHC-borane **125** est ajoutée à la solution d'or. Un changement de couleur de la solution met en évidence la réduction du métal. Après dilution d'un échantillon de la solution, l'analyse du colloïde par HRTEM fait apparaître une meilleure réduction du métal par rapport à celle réalisée dans le THF. La répartition des particules est plus homogène (Figure 3.8a) mais on observe encore quelques grosses particules d'or (Figure 3.8b).

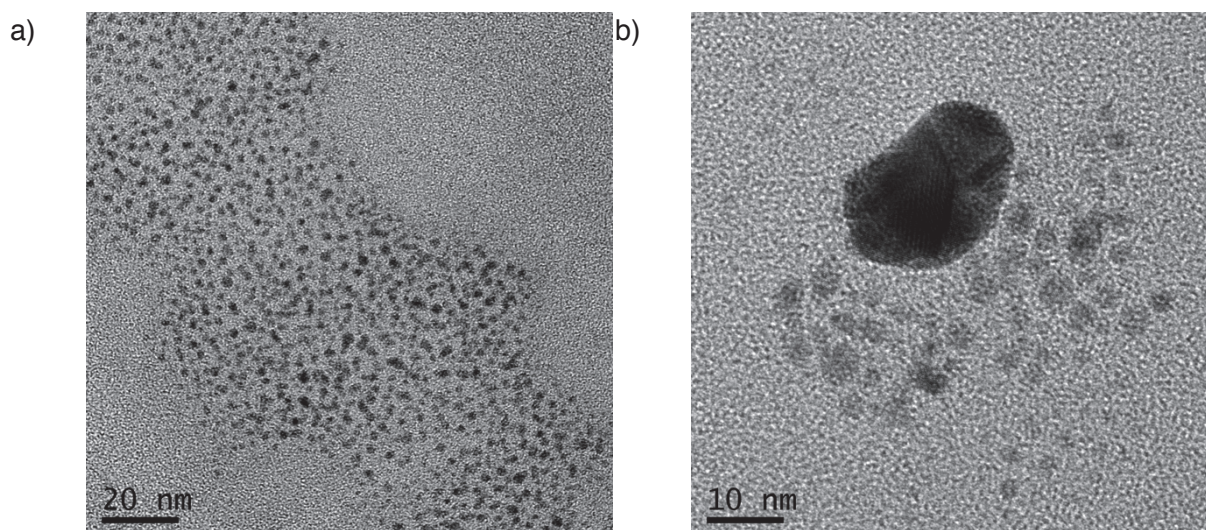


Figure 3.8 : Clichés HRTEM d'un colloïde d'or dans l'acétonitrile préparé à partir d' $\text{Au}(\text{OAc})_3$ en présence de 3 équivalents du NHC-borane **125**

Cette meilleure réduction du métal est vraisemblablement due au plus grand pouvoir ionisant de l'acétonitrile qui permet une meilleure dissolution de la source métallique dans le milieu.

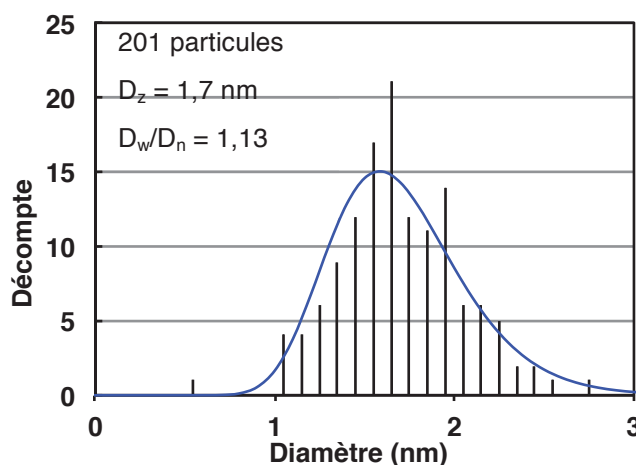


Figure 3.9 : Histogramme de la distribution des diamètres des NP-Au obtenues à partir de $\text{Au}(\text{OAc})_3$ et le NHC-borane **125** dans l'acétonitrile

Le diamètre moyen des particules ainsi obtenu est de 1,7 nm. La distribution de taille des particules est plus large que dans le cas d'une réduction en milieu biphasique (Figure 3.9).

3.5.2.2. Réduction de nitrate d'argent et d'acétate d'argent dans l'acétonitrile

Après avoir étudié la possibilité de réduire $\text{Au}(\text{OAc})_3$ et former des NP-Au nous avons appliqué le même protocole à des sels d'argent. La synthèse de NP-Ag peut s'avérer intéressante pour diverses applications,^[53] notamment dans le domaine biologique où elles sont utilisées pour leurs propriétés anti-microbiennes.^[54,55] L'inclusion de NP-Ag dans des matériaux polymères permet ainsi de leur conférer des propriétés antiseptiques.^[56–58]

Nous avons étudié deux sources d'argent pour la formation de NP-Ag par le NHC-borane **125** dans l'acétonitrile : l'acétate d'argent (AgOAc) et le nitrate d'argent (AgNO_3).

La réduction du nitrate d'argent par un équivalent de NHC-borane **125** ne montre pas une très bonne réduction du métal. Des particules massives de métal sont observées par HRTEM (Figure 3.10a) alors que des particules plus petites sont aussi formées (Figure 3.10b)

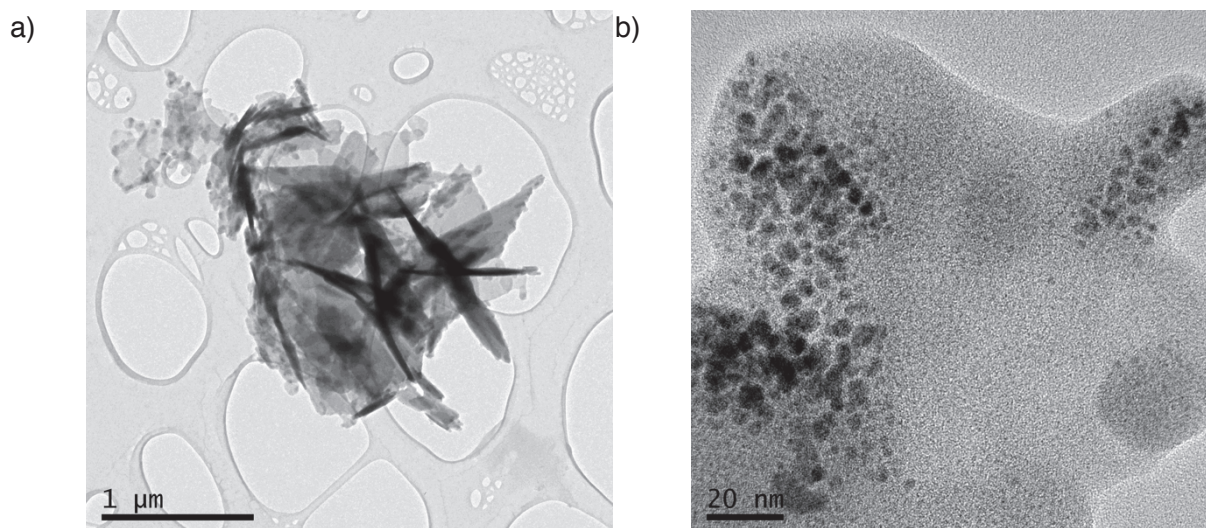


Figure 3.10 : Clichés HRTEM d'un colloïde d'argent dans l'acétonitrile préparé à partir d' AgNO_3 en présence de 1 équivalent de NHC-borane **125**

Le test avec l'acétate d'argent donne des meilleurs résultats puisque nous observons uniquement des particules de petites tailles (Figure 3.11).

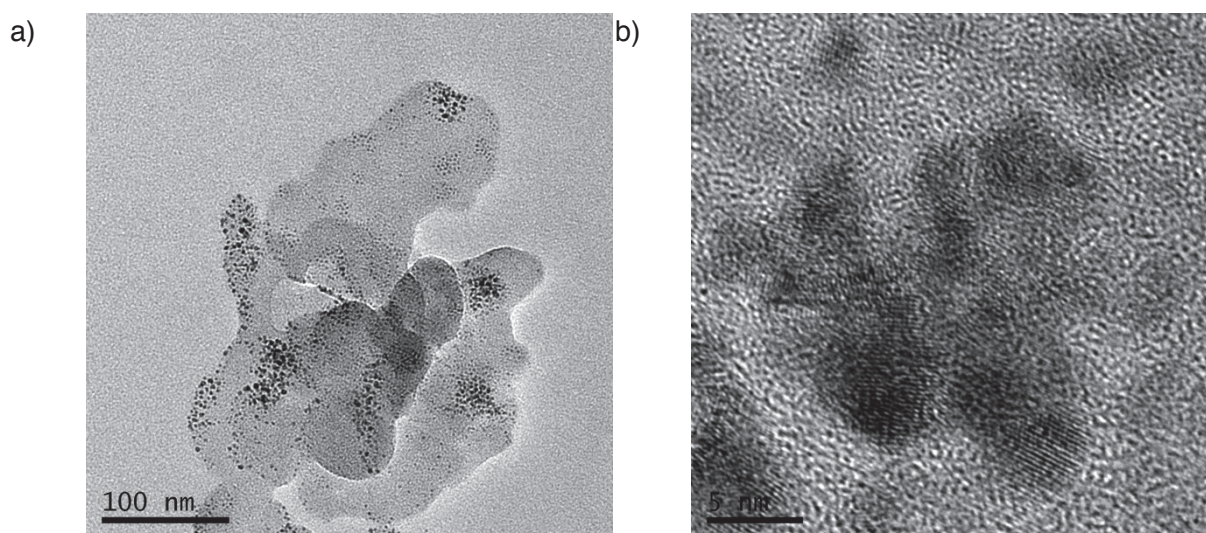


Figure 3.11 : Clichés HRTEM d'un colloïde d'argent dans l'acétonitrile préparé à partir d' AgOAc en présence de 1 équivalent de NHC-borane **125**

Il nous est donc aussi possible de réduire de l'argent pour former des NP-Ag en utilisant le NHC-borane **125**. L'utilisation d' AgNO_3 dans l'acétonitrile conduit à la formation de grandes particules massives d'argent alors que l' AgOAc , d'après l'observation en HRTEM, permet la formation de NP-Ag uniquement.

La réduction des métaux, Au et Ag, se fait aussi sans irradiation UV dans des solvants organiques. Les groupements soufrés sur le borane n'affectent donc pas les propriétés réductrices des NHC-boranes.

3.5.3. Formation de NP-M et polymérisation d'acrylates.

L'objectif ici est de combiner les propriétés réductrices des NHC-boranes fonctionnalisés avec leur pouvoir amorceur de polymérisation des acrylates précédemment décrit par les équipes de Lacôte et Lalevée.^[2] On peut donc envisager de réduire le métal dans un mélange de monomères puis de polymériser celui-ci en formant des radicaux boryles par rupture homolytique de la liaison B-S sous irradiation UV (Schéma 3.17) et ainsi obtenir directement une matrice polymérique réticulée incarcérant des NP-M.

3.5.3.1. Dans le TMPTA

La réticulation du TMPTA par le NHC-borane **125** étant déjà décrite, nous avons commencé nos tests avec ce monomère. Après suspension de l'acétate d'or dans l'acrylate, l'ajout d'un équivalent de NHC-borane **125** entraîne un rapide changement de couleur correspondant à la réduction de l'or. L'irradiation UV du milieu réactionnel permet une polymérisation et une réticulation de celui-ci. On obtient alors un solide contenant des NP-Au (Figure 3.12a).

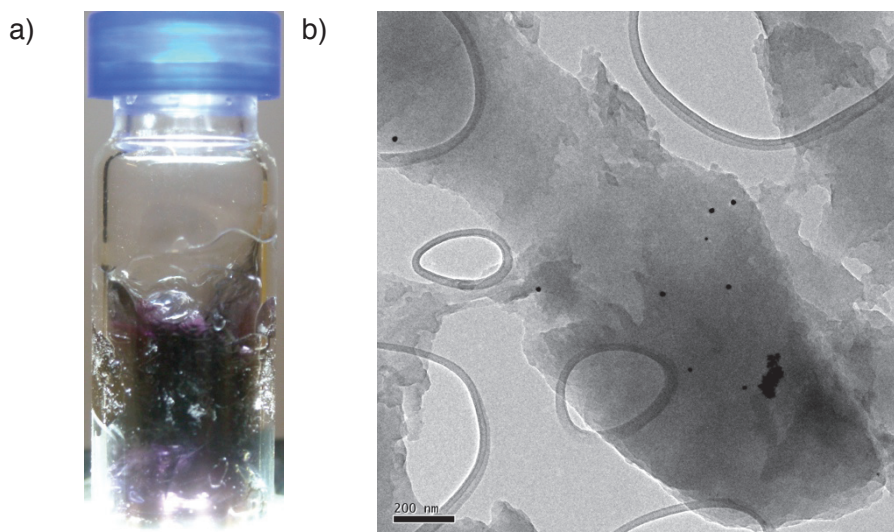


Figure 3.12 : a) Photographie d'un échantillon de NP-Au@TMPTA et b) cliché HRTEM d'une coupe de l'échantillon

L'observation de l'échantillon par HRTEM fait apparaître quelques NP-Au, regroupées ou isolées mais faiblement réparties (Figure 3.12b). La réticulation rapide du monomère empêche certainement une répartition homogène des NP-Au dans le matériau.

Suivant le même mode opératoire, nous avons réalisé la réduction de l'acétate d'argent dans le TMPTA. De même, après suspension de la source métallique dans l'acrylate, l'ajout d'un équivalent du NHC-borane **125** entraîne la réduction rapide du métal et la formation de NP. Après réticulation du monomère par irradiation UV et la formation du matériau, l'observation

de coupes de l'échantillon fait apparaître un plus grand nombre de particules (Figure 3.13b) qu'avec le matériau contenant les NP-Au.

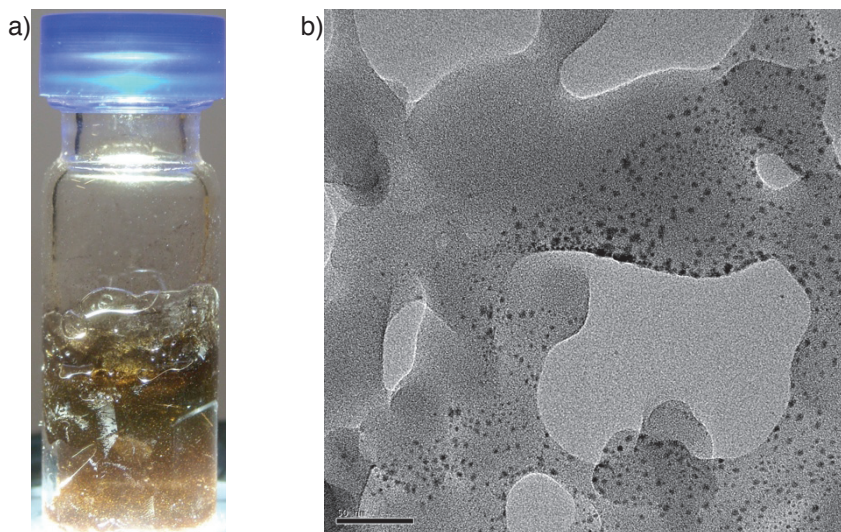


Figure 3.13 : a) Photographie d'un échantillon de NP-Ag@TMPTA et b) cliché HRTEM d'une coupe de l'échantillon

Le diamètre moyen des particules ainsi obtenu est de 2,7 nm (Figure 3.14). Ces particules sont donc un peu plus grosses que celles obtenues en solution (2,7 nm, Figure 3.9). La dispersité de taille est également légèrement supérieure ($D_w/D_n = 1,19$ contre 1,13 en solution)

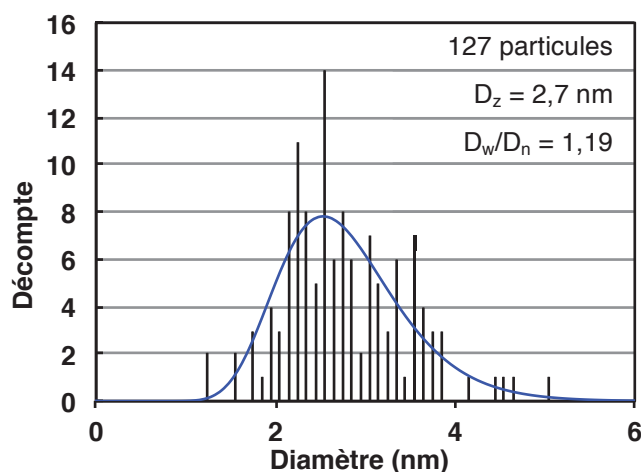


Figure 3.14 : Histogramme de tailles de NP-Ag dans une matrice de TMPTA réticulée

3.5.3.2. Dans un mélange d'acrylates

Afin d'améliorer la répartition des particules dans le matériau, nous avons étudié des mélanges d'acrylates contenant du MMA et du TMPTA en différentes proportions. L'ajout de

TMPTA au MMA, nous permettra de faire varier le taux de réticulation du matériau final et donc son aspect physique.

Ag@MMA/TMPTA avec 25 % molaire de TMPTA

Après suspension d'Ag(OAc) dans un mélange MMA/TMPTA à 25 % molaire de TMPTA, l'ajout du NHC-borane **125** déclenche la réduction de l'argent et la formation des NP-Ag. L'irradiation UV du mélange d'acrylates amorce la réticulation et on obtient un liquide très visqueux jaune foncé. Après dilution dans le THF, il est possible d'analyser le mélange par HRTEM (Figure 3.15).

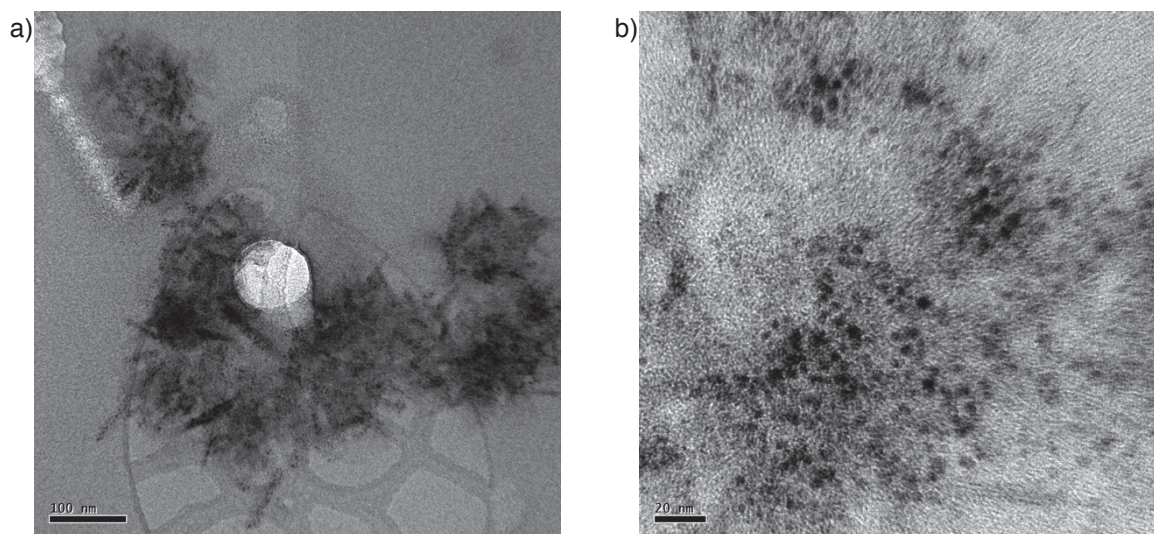


Figure 3.15 : Clichés HRTEM des NP-Ag dans le mélange d'acrylates MMA/TMPTA à 25 % molaire de TMPTA

Le trou créé par le faisceau d'électrons observé dans la Figure 3.15a met en évidence la sur-épaisseur créée par le film d'acrylates lors du dépôt de l'échantillon sur la grille de microscopie. La répartition des NP-Ag n'est pas uniforme sûrement à cause de la viscosité du milieu. La Figure 3.15b fait apparaître une diversité dans la taille des particules contenues dans le film polymère. On détermine une taille moyenne des particules de 3,3 nm (Figure 3.16)

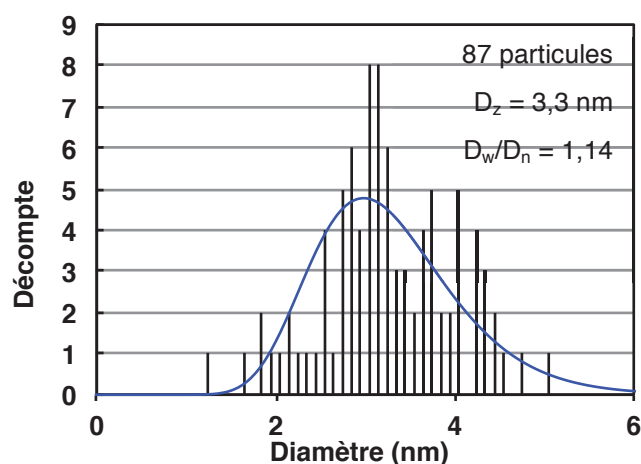


Figure 3.16 : Histogramme de tailles de NP-Ag dans un mélange MMA/TMPTA contenant 25% molaire de TMPTA

Ag@MMA/TMPTA avec 5 % molaire de TMPTA

La répartition des NP-Ag n'étant pas optimale, nous avons réduit la quantité de réticulant à un taux de 5% de TMPTA dans le MMA. Après suspension de l'Ag(OAc) dans le mélange d'acrylates puis réduction par ajout d'un équivalent de NHC-borane **125**, nous obtenons après irradiation UV un liquide faiblement visqueux jaune.

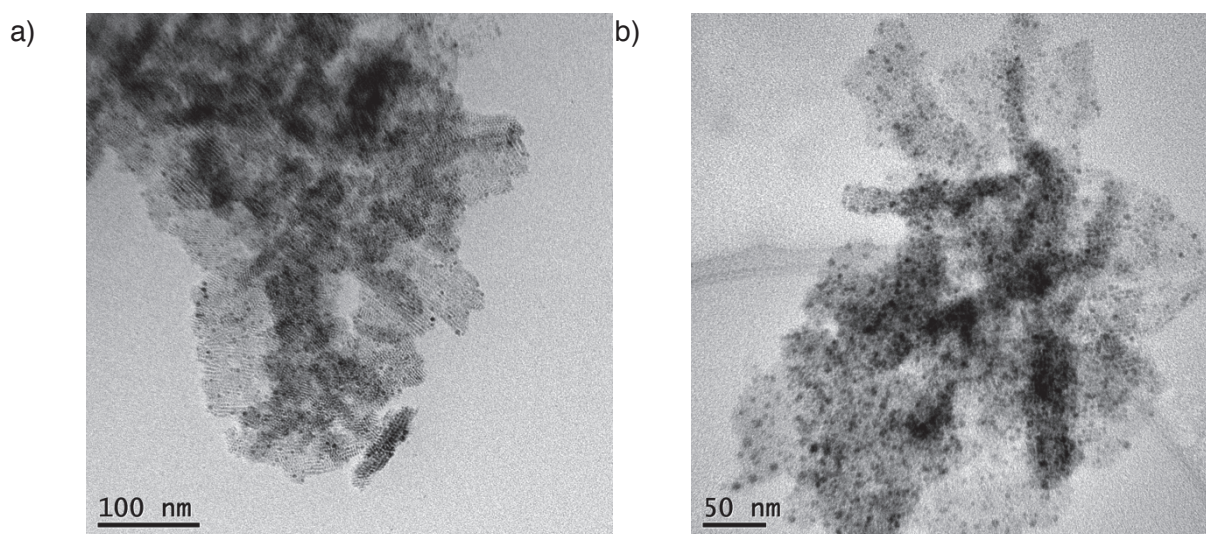


Figure 3.17 : Clichés HRTEM des NP-Ag dans le mélange d'acrylates MMA/TMPTA à 5 % molaire de TMPTA

Les clichés de microscopie HRTEM (Figure 3.17) font apparaître une meilleure répartition des particules. Les zones les plus sombres correspondent à des surépaisseurs de matériel créant un plus grand contraste.

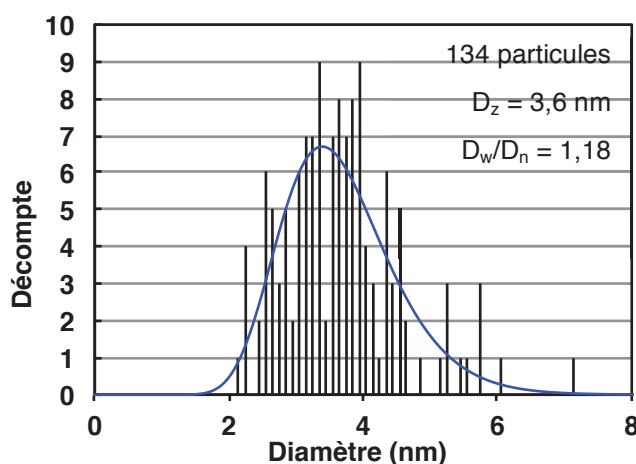


Figure 3.18 : Histogramme de tailles de NP-Ag dans un mélange MMA/TMPTA à 5 % molaire de TMPTA

Le diamètre moyen des NP-Ag obtenues est de 3,6 nm avec des diamètres maximum supérieurs à ceux obtenus à 25% de TMPTA dans le milieu. Dans le cas d'une utilisation de 100% de TMPTA le diamètre moyen des NP-Ag est de 2,7 nm. Il semble donc que la quantité de réticulant et donc limite la vitesse de réticulation et la taille moyenne des cavités limitent la taille des NP-Ag ainsi formées.

3.6. Conclusions

Dans cette partie nous avons mis évidence la pouvoir réducteur que peuvent avoir les NHC-boranes. Ce pouvoir réducteur vis-à-vis des cations métalliques est dû au caractère hydrure des atomes d'hydrogène portés par l'atome de bore. L'utilisation de NHC-boranes porteurs de fonctions sulfures combinée à une irradiation UV permet de rompre la liaison B-S et de générer des radicaux boryles et thiyles. Les radicaux boryles ainsi obtenus permettent l'amorçage d'une réaction de polymérisation d'acrylates. Il est ainsi possible de former un matériau contenant des NP-M de manière simple et rapide à partir d'un seul composé.

3.7. Références bibliographiques

- [1] M. Horn, H. Mayr, E. Lacôte, E. Merling, J. Deaner, S. Wells, T. McFadden, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 82–85.
- [2] S. Telitel, A.-L. Vallet, S. Schweizer, B. Delpéch, N. Blanchard, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. P. Curran, M. Robert, E. Lacôte, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16938–16947.
- [3] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757–3778.
- [4] J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. Chem.* **1999**, *145*, 1–44.
- [5] M. Boualleg, K. Guillois, B. Istria, L. Burel, L. Veyre, J.-M. Basset, C. Thieuleux, V. Caps, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5361.
- [6] P. Laurent, D. Baudouin, B. Fenet, L. Veyre, S. Donet, C. Copéret, C. Thieuleux, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 5952–5956.
- [7] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [8] D. González-Gálvez, P. Nolis, K. Philippot, B. Chaudret, P. W. N. M. van Leeuwen, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 317–321.
- [9] N. Toshima, in *Fine Part. Sci. Technol.* (Ed.: E. Pelizzetti), Springer Netherlands, **1996**, pp. 371–383.
- [10] D. D. Evanoff, G. Chumanov, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13948–13956.
- [11] J. K. Young, N. A. Lewinski, R. J. Langsner, L. C. Kennedy, A. Satyanarayan, V. Nammalvar, A. Y. Lin, R. A. Drezek, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 1–11.
- [12] F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. Herrera Urbina, P.-Y. Silvert, K. Tekaia-Elhsissen, *Nanostructured Mater.* **1999**, *11*, 1277–1284.
- [13] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 670–673.
- [14] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15700–15707.
- [15] M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2009**, *10*, 33–56.
- [16] H. Hada, Y. Yonezawa, Yoshida Akio, A. Kurakake, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2728–2731.
- [17] Y. Yonezawa, T. Sato, M. Ohno, H. Hada, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1987**, *83*, 1559–1567.
- [18] K. Kurihara, J. Kizling, P. Stenius, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2574–2579.

- [19] L. Bronstein, D. Chernyshov, P. Valetsky, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, J. Hartmann, S. Förster, *Langmuir* **1999**, *15*, 83–91.
- [20] M. Y. Han, C. H. Quek, *Langmuir* **2000**, *16*, 362–367.
- [21] K. Malone, S. Weaver, D. Taylor, H. Cheng, K. P. Sarathy, G. Mills, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7422–7431.
- [22] S. Eustis, H.-Y. Hsu, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4811–4815.
- [23] S. Eustis, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14014–14019.
- [24] K. Kurihara, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6152–6153.
- [25] R. E. Cameron, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6116–6117.
- [26] R. E. Cameron, A. B. Bocarsly, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2910–2913.
- [27] V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1990**, *51*, 379–389.
- [28] V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1991**, *59*, 153–161.
- [29] H. Einaga, M. Harada, *Langmuir* **2005**, *21*, 2578–2584.
- [30] M. Harada, H. Einaga, *Langmuir* **2006**, *22*, 2371–2377.
- [31] B. Marciniak, G. E. Buono-Core, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1990**, *52*, 1–25.
- [32] S. Giuffrida, G. G. Condorelli, L. L. Costanzo, I. L. Fragalà, G. Ventimiglia, G. Vecchio, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1260–1266.
- [33] R. Krasnansky, S. Yamamura, J. K. Thomas, R. Dellaguardia, *Langmuir* **1991**, *7*, 2881–2886.
- [34] J.-P. Fouassier, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**.
- [35] T. Itakura, K. Torigoe, K. Esumi, *Langmuir* **1995**, *11*, 4129–4134.
- [36] K. Esumi, T. Matsumoto, Y. Seto, T. Yoshimura, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 199–203.
- [37] N. Kometani, Y. Kohara, Y. Yonezawa, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *313–314*, 43–46.
- [38] M. Martin, E. Breheret, F. Tfibel, B. Lacourbas, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 70–72.
- [39] M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3427–3432.
- [40] A. Henglein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 444–450.
- [41] N. Kometani, H. Doi, K. Asami, Y. Yonezawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5142–5147.

- [42] Y. Yonezawa, T. Sato, S. Kuroda, K. Kuge, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 1905–1910.
- [43] S. A. Yeung, R. Hobson, S. Biggs, F. Grieser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 378–379.
- [44] K. Philippot, B. Chaudret, *Comptes Rendus Chim.* **2003**, *6*, 1019–1034.
- [45] S. T. Lin, M. T. Franklin, K. J. Klabunde, *Langmuir* **1986**, *2*, 259–260.
- [46] G. Cardenas-Trivino, K. J. Klabunde, E. B. Dale, *Langmuir* **1987**, *3*, 986–992.
- [47] K. J. Klabunde, J. Habdas, G. Cardenas-Trivino, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 481–483.
- [48] T. Tano, K. Esumi, K. Meguro, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *133*, 530–533.
- [49] K. Esumi, M. Suzuki, T. Tano, K. Torigoe, K. Meguro, *Colloids Surf.* **1991**, *55*, 9–14.
- [50] K. Esumi, T. Tano, K. Meguro, *Langmuir* **1989**, *5*, 268–270.
- [51] K. Esumi, O. Sadakane, K. Torigoe, K. Meguro, *Colloids Surf.* **1992**, *62*, 255–257.
- [52] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401–7402.
- [53] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578–1586.
- [54] S. Eckhardt, P. S. Brunetto, J. Gagnon, M. Priebe, B. Giese, K. M. Fromm, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 4708–4754.
- [55] L. Yildirimer, N. T. K. Thanh, M. Loizidou, A. M. Seifalian, *Nano Today* **2011**, *6*, 585–607.
- [56] M. Vignoni, H. de A. Weerasekera, M. J. Simpson, J. Phopase, T.-F. Mah, M. Griffith, E. I. Alarcon, J. C. Scaiano, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5725–5728.
- [57] S. Saez, C. Fasciani, K. G. Stamplecoskie, L. B.-P. Gagnon, T.-F. Mah, M. L. Marin, E. I. Alarcon, J. C. Scaiano, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14*, 661–664.
- [58] E. I. Alarcon, K. Udekwu, M. Skog, N. L. Pacioni, K. G. Stamplecoskie, M. González-Béjar, N. Polisetti, A. Wickham, A. Richter-Dahlfors, M. Griffith, et al., *Biomaterials* **2012**, *33*, 4947–4956.

Chapitre 4 : Utilisation de NHC-borane pour la photopolymérisation de monomères en émulsion.

4.1. Introduction	131
4.2. Etude préliminaire avec un système organosoluble.	133
4.3. Développement d'un système hydrosoluble	136
4.3.1. Synthèses et utilisations de nouveaux disulfures	137
4.3.2. Influence de la base sur le système amorceur C.....	142
4.3.3. Optimisation de la source lumineuse avec le système amorceur C	143
4.4. Etudes et applications du système amorceur C hydrosoluble optimisé	146
4.4.1. Polymérisation en émulsion du styrène	146
4.4.2. Polymérisation en émulsion du MMA	163
4.5. Conclusions	175
4.6. Références bibliographiques	177

4.1. Introduction

Comme expliqué et présenté dans le chapitre 2, le photoamorçage d'une polymérisation en émulsion par une lumière UV impose des conditions de réactions restrictives et contraignantes. Une verrerie en quartz devient nécessaire pour limiter l'absorption de l'irradiation par le dispositif réactionnel. La profondeur de pénétration des longueurs d'onde UV dans les milieux aqueux dispersés est faible, et il faut donc adapter le milieu réactionnel pour optimiser la profondeur de pénétration en modulant la taille des gouttelettes.^[1] Des travaux ont pu montrer la possibilité d'obtenir de bons résultats avec des sources d'irradiation UV pour la polymérisation d'acrylates en se plaçant dans des conditions de miniémulsion.^[2-5] Toutefois, cette méthode reste limitée à des particules de tailles inférieures à 100 nm de diamètre pour limiter la perte d'énergie par absorption de l'irradiation dans le milieu. Pour pallier ce problème d'absorption, l'utilisation de longueurs d'onde moins énergétiques dans les proches UV ou visibles, moins contraignantes d'un point de vue expérimental et pouvant pénétrer plus profondément le milieu réactionnel, peut être envisagée. En effet, la lumière visible plus sûre et accessible que les longueurs d'onde UV ne requiert pas d'équipement spécifique, et un matériel conventionnel peut donc être utilisé. En 2013 Lacôte, Lalevée et coll. ont montré la possibilité de polymériser en masse des acrylates tels que le triacrylate de triméthylolpropane, TMPTA (Schéma 4.1) avec une irradiation visible.^[6]

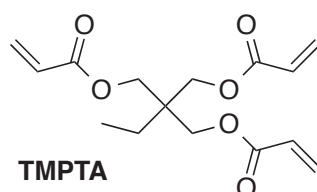


Schéma 4.1 : Structure du triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA)

L'irradiation visible d'une solution de TMPTA contenant un système ternaire composé d'un NHC-borane **6**, d'un disulfure **129** et d'un colorant, l'acridine orange **130**, (Schéma 4.2) génère des radicaux boryles qui peuvent amorcer la réaction de polymérisation.

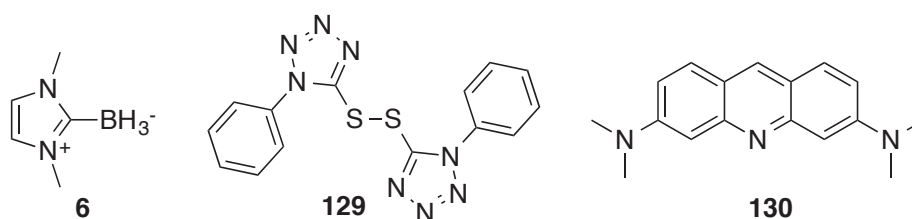


Schéma 4.2 : Système d'amorçage **A**, organosoluble ternaire photoactivable avec des longueurs d'onde visible

Le mécanisme multi-étapes conduisant à la formation des radicaux boryles avec le système amorceur **A** commence par la formation de radicaux thiyles. L'irradiation visible de l'acridine orange **130** en présence du disulfure **129** conduit à un transfert électronique permettant la réduction du disulfure et la formation du radical anion **131** (Schéma 4.3a). La fragmentation de **5** conduit à la formation d'un thiolate et d'un radical thiyle (Schéma 4.3b). Le radical thiyle électrophile arrache rapidement un atome d'hydrogène au NHC-borane **6** pour former le radical boryle **6•** (Schéma 4.3c) qui amorce la polymérisation après addition sur l'acrylate (Schéma 4.3d).^[7]

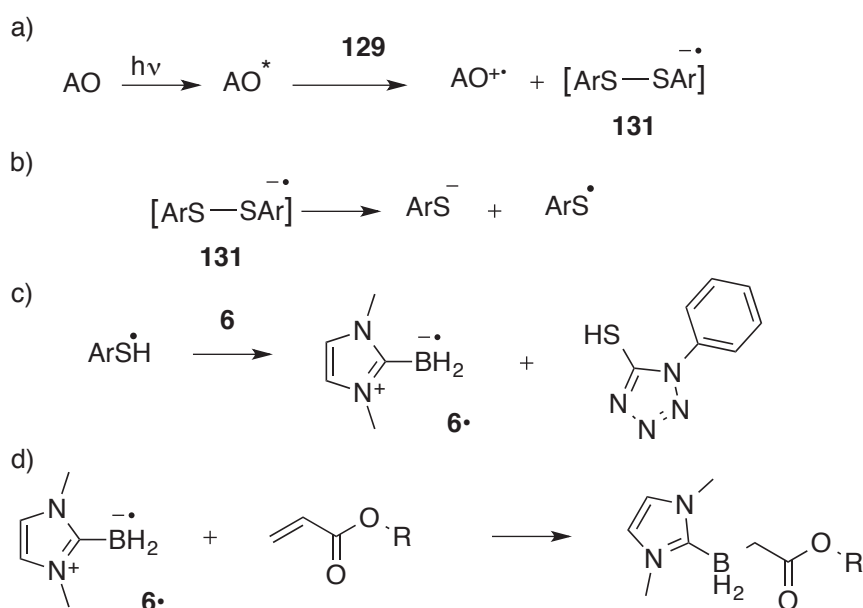


Schéma 4.3 : Mécanisme de formation sous irradiation visible de radicaux boryles et addition sur la double liaison d'un acrylate

Dans cette étude, nous avons voulu transposer ce type de système amorceur ternaire activable avec des longueurs d'onde visible à la polymérisation de monomères (styrène et MMA) en émulsion. Nous avons commencé par une étude préliminaire de faisabilité en adaptant les conditions d'émulsion au système amorceur **A** en utilisant de grandes quantités de tensioactif, 170 g L⁻¹ de SDS soit 71 fois sa concentration micellaire critique (CMC = 2,4 g L⁻¹ à 25 °C). Les premiers résultats obtenus nous ont encouragé à développer des systèmes

hydrophiles plus adaptés aux conditions de polymérisation en émulsion pour travailler avec de plus faibles concentrations de tensioactif comprises entre 0,6 et 5 g L⁻¹. Un travail sur les conditions d'irradiation lumineuse a permis l'amélioration de l'efficacité du dispositif réactionnel et la réduction du temps de réaction. Ces conditions définies, nous avons pu étudier l'influence que peuvent avoir la concentration du tensioactif et la quantité de monomère (styrène ou MMA) sur la polymérisation.

4.2. Etude préliminaire avec un système organosoluble.

L'étude de Lacôte, Lalevée et coll. montre que le système amorceur **A** peut être efficace pour amorcer sous irradiation visible la polymérisation en masse du TMPTA. Ce système à disposition, nous avons voulu le tester pour la polymérisation en émulsion d'un monomère couramment utilisé dans ces conditions, le MMA. La majorité des composants de ce système étant hydrophobes, nous avons utilisé une grande quantité de tensioactif comme ont pu le faire Tauer *et al.*^[8] dans le cas de la polymérisation du styrène avec l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine (BAPO) hydrophobe (solubilité 11,9 mg L⁻¹ d'eau à 20 °C). Notre choix s'est porté sur le dodécylsulfate de sodium (SDS).

Cette étude de faisabilité, conduite avec des paramètres non optimisés, vise à apporter une preuve de principe. Les ratios molaires entre les différents composants du système amorceur décrit dans le

Tableau 4.1 sont issus des travaux précédents de Telitel *et al.* pour la photopolymérisation du TMPTA en masse.^[6]

Après dissolution du NHC-borane **6**, du disulfure **129** et de l'acridine orange **130** dans le MMA à l'abri de la lumière, cette phase organique est ajoutée à la phase aqueuse contenant le SDS. Le mélange est alors agité et dégazé afin de former l'émulsion puis éclairé avec une simple lampe de chevet équipée d'une lampe à LED multicolore de 24 W. Différentes concentrations de SDS ont été utilisées. Le suivi de la conversion du monomère se fait par gravimétrie et le diamètre moyen des particules de polymère obtenu est mesuré par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

Tableau 4.1 : Conditions et résultats expérimentaux pour la polymérisation en émulsion du MMA pour différentes concentrations de SDS avec le système organosoluble **A**^a (Schéma 4.2)

Exp.	[SDS] ^b (g L ⁻¹)	Conv. ^c (%)	D _z ^d (nm)	Poly ^d
FL179	5,1	21	48	0,11
FL206	20,2	60	45	0,09
FL177	40,0	78	42	0,13
FL204	80,9	95	44	0,11
FL205	121,2	94	38	0,13
FL203	170,3	91	51	0,18

^a MMA : 25 g, 1 mmol L⁻¹ de NHC-borane **6** par rapport à la phase aqueuse (100 mL), ratio molaire NHC-borane **6**/Disulfure **129**/Colorant **130** : 1/0,5/0,01, irradiation : LED 24W

^b Concentration massique calculée à partir du volume d'eau

^c Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie après 20 h de réaction

^d Diamètre moyen des particules (D_z) et indice de polydispersité (Poly) déterminés par diffusion dynamique de la lumière.

Le premier test, conduit avec une concentration de 40 g L⁻¹ de SDS dans la phase aqueuse (FL177), montre que la polymérisation du MMA peut effectivement être amorcée par le système d'amorçage choisi. Après 20 h d'irradiation avec la LED 24W, on observe une conversion de 78 % de la quantité initiale de monomère. On obtient un latex stable, rose pâle, constitué de particules d'un diamètre moyen, déterminé par DDL, de 42 nm. Pour une concentration plus faible de SDS (5 g L⁻¹, FL179), proche de deux fois sa CMC (2,4 g L⁻¹ à 25 °C), la polymérisation du MMA est beaucoup plus lente puisque la conversion atteint 21 % après 20 h d'irradiation. En augmentant la quantité initiale de tensioactif, il est possible d'augmenter la vitesse de réaction et la conversion du monomère. En effet, le suivi de la conversion du monomère dans le temps montre une dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en tensioactif (Figure 4.1a). À partir de 80 g L⁻¹ de SDS, (FL204), la conversion du MMA est presque totale (95%) avec un de taux de solide final de 20 %. On note par ailleurs peu d'influence de la concentration en SDS sur la taille des latex, qui reste globalement proche de 45 nm, avec toutefois une certaine dispersité (Poly proche de 0,1 dans tous les cas). Les tailles obtenues sont cohérentes avec un amorçage dans les micelles de SDS, comme avancé par Kuo et Turro.^[9]

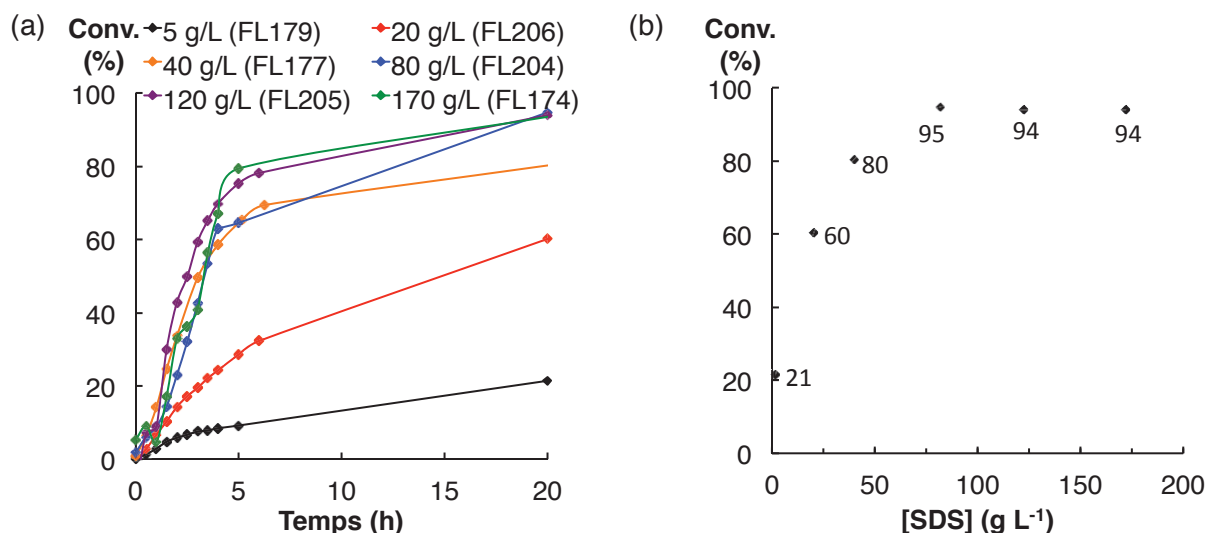


Figure 4.1 : (a) Influence de la concentration en SDS dans la phase aqueuse sur l'évolution de la conversion en fonction du temps lors de la polymérisation en émulsion du MMA amorcée par le système ternaire organosoluble **A** (Schéma 4.2). (b) Conversion du monomère après 20h en fonction de la concentration initiale de SDS dans la phase aqueuse.

Dans la série d'expériences suivantes (Tableau 4.2), nous avons cherché à dégager l'influence de chacun des composants du système amorceur sur la polymérisation. La concentration de SDS a été fixée à 40 g L⁻¹. En effet, au vu des résultats obtenus dans la série d'expériences précédente (

Tableau 4.1), cette concentration semble être un bon compromis pour atteindre une vitesse de réaction suffisamment élevée tout en utilisant une concentration en tensioactif relativement faible, tout du moins en comparaison avec les plus fortes concentrations utilisées dans d'autres expériences (*i.e.* 80 à 170 g L⁻¹).

Tableau 4.2 : Conditions et résultats expérimentaux pour la polymérisation en émulsion^a du MMA en absence d'un composant du système amorceur organosoluble **A** (Schéma 4.2)^b

Exp.	Composé/paramètre absent	Conv. ^c (%)
FL181	NHC-borane	8
FL182	Colorant	0
FL183	Disulfure	0
FL184	Eclairage	37

^a MMA : 25 g, [SDS] = 40 g L⁻¹ concentration massique calculée à partir du volume d'eau (100 mL)

^b 1 mmol L⁻¹ de NHC-borane par rapport à la phase aqueuse, ratio molaire NHC-borane **6**/Disulfure **129**/Colorant **130** : 1/0,5/0,01, irradiation : LED 24W

^c Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

En retirant un seul composé du système, nous avons pu évaluer son utilité pour l'amorçage de la réaction de polymérisation. Une faible conversion est observée en absence de NHC-borane (8%, FL181). Cette faible conversion, également observée pour la polymérisation en

masse du TMPTA,^[6] est probablement due à un amorçage peu efficace par les radicaux thiyles formés par un transfert électronique entre l'état excité de l'acridine orange et le disulfure **131**. Cet essai indique tout de même que la première étape de transfert électronique entre l'acridine orange et le disulfure fonctionne également en milieu dispersé. En absence de colorant (FL182), l'enchaînement réactionnel ne peut pas débuter et aucune conversion du monomère n'est observée. De même, en l'absence de disulfure (FL183), l'acridine orange ne permet pas la formation de radicaux boryles directement à partir du NHC-borane **6** et l'amorçage de la réaction.

Enfin, la conversion moyenne obtenue après 20 h en absence de lampe (37%, FL184) est probablement due à une activation de l'acridine orange lors de la préparation du milieu réactionnel ou à une mauvaise isolation lumineuse du réacteur. Ceci montre la facilité d'activation du système amorceur puisqu'il est possible de l'activer seulement avec les photons résiduels de l'environnement.

Cette étude préliminaire sur la polymérisation en émulsion du MMA sous irradiation visible dans des conditions non-optimisées nous a permis d'apporter une preuve de principe quant à la possibilité de photopolymériser un monomère en émulsion avec une irradiation visible même de faible intensité. Cette étude nous a aussi permis de confirmer que la totalité des composants du système amorceur doit être introduite dans le milieu pour avoir une photopolymérisation efficace.

4.3. Développement d'un système hydrosoluble

Dans le chapitre 2 nous avons vu que l'amorçage d'une réaction de polymérisation en émulsion se fait dans la phase aqueuse. Celle-ci commence par la formation d'oligoradicaux *via* l'addition des radicaux issus de l'amorceur hydrosoluble sur les molécules de monomère, en parties dissoutes et présentes dans l'eau. Ainsi, si nous voulons travailler dans des conditions de polymérisation en émulsion plus conventionnelles que celles utilisées précédemment (avec notamment des concentrations en tensioactif beaucoup plus faibles), nous devons développer un système amorceur entièrement hydrosoluble. La littérature fait déjà état d'un NHC-borane hydrosoluble **107**.^[10] De plus, l'acridine orange **130** est partiellement soluble dans l'eau. Ainsi il ne reste plus qu'à synthétiser un disulfure hydrophile pour obtenir un système complètement hydrosoluble.

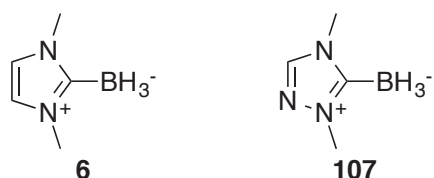


Schéma 4.4 : NHC-borane organosoluble **6** et hydrosoluble **107**

4.3.1. Synthèses et utilisations de nouveaux disulfures

Un travail de synthèse a été nécessaire pour obtenir un disulfure hydrosoluble. Nous avons utilisé la voie de synthèse de Fristad et Peterson par couplage oxydant d'un thiol en présence de DMSO^[11] (Schéma 4.5).

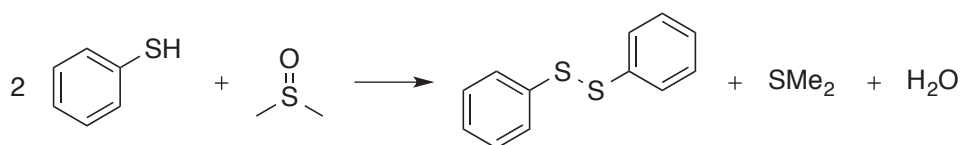


Schéma 4.5 : Synthèse du disulfure de phényle par couplage oxydant du thiophénol en présence de DMSO^[11]

Un aryle disulfure permettra de former un radical thiyle plus stable en raison du noyau aromatique. De plus, une telle structure restera proche de celle des disulfures précédemment étudiés et prouvés efficaces comme le disulfure de phényle ou le disulfure **129**.

4.3.1.1. Synthèse du disulfure **134** fonctionnalisé triéthylène glycol

Les disulfures décrits par Fristad et Peterson sont à priori hydrophobes. Pour y remédier nous avons d'abord envisagé la synthèse d'un disulfure fonctionnalisé avec des unités éthylène glycol (EG). La littérature fait état de la synthèse de thiols porteurs de groupements poly(éthylène glycol) (PEG) par estérification de l'acide carboxylique **132** avec un mono méthyléther poly(éthylène glycol) ($M_w \approx 2000 \text{ g mol}^{-1}$) (Schéma 4.6).^[12]

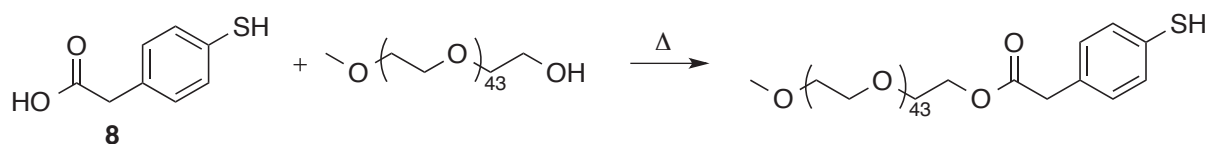


Schéma 4.6 : Synthèse d'un thioaryle fonctionnalisé PEG par estérification^[12]

On obtient ainsi un thiol aromatique que l'on pourrait transformer en disulfure par couplage oxydant. Cependant la masse molaire d'un PEG étant une masse moyenne il ne nous serait pas forcément possible de connaître la quantité exacte de moles de disulfure introduite dans

le milieu pour les polymérisations. Afin de réduire la masse molaire du disulfure final et de pouvoir mieux contrôler les quantités que nous utiliserons par la suite, dans notre système amorceur, nous avons préféré envisager un motif triéthylène glycol (Schéma 4.7) pour obtenir le disulfure **134**.

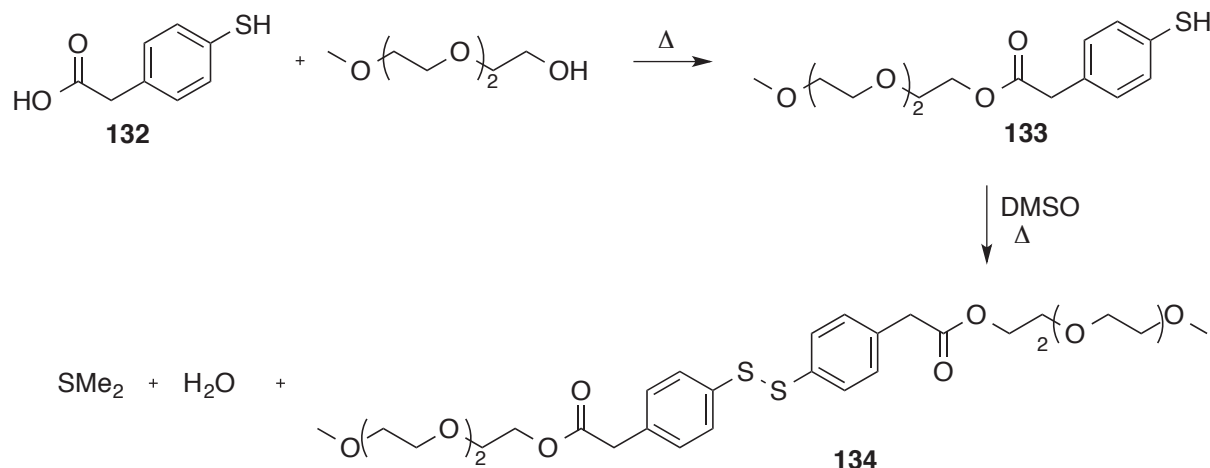


Schéma 4.7 : Synthèse d'un nouveau disulfure aromatique fonctionnalisé triéthylène glycol

La synthèse du disulfure **134** (détaillée dans le chapitre 6 paragraphe 6.2.3.1) commence donc par l'estérification du thioaryle **132** par le monométhyléther triéthylène glycol à chaud. L'oxydation du nouveau thiol **133** par le DMSO permet ensuite d'obtenir le disulfure **134**. Après avoir synthétisé ce nouveau disulfure, nous avons testé son activité dans un nouveau système photoamorceur plus hydrosoluble que le précédent (Schéma 4.8).

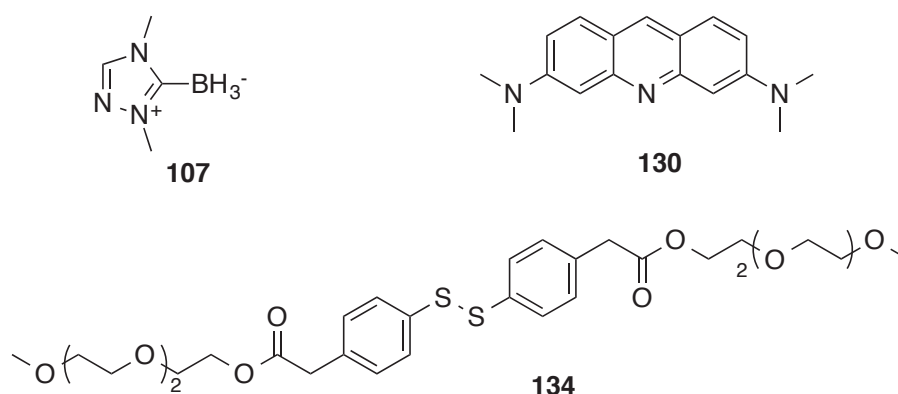


Schéma 4.8 : Système photoamorceur **B** hydrosoluble

4.3.1.2. Evaluation de l'efficacité de 10 avec le système photoamorceur **B**

Le système amorceur **B** (Schéma 4.8) est donc composé du NHC-borane hydrosoluble **107**, du disulfure **134** et de l'acridine orange **130**. Nous avons pu étudier son efficacité pour différentes concentrations en SDS et le comparer ainsi au système organosoluble **A** (FL179) déjà étudié. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Conditions et résultats expérimentaux des polymérisations en émulsion du MMA en présence de SDS avec le système hydrosoluble^a **B** comparaison avec le système amorceur^{a,e} **A**

Exp.	[SDS] ^b (g L ⁻¹)	Conv. ^c (%)	D _z ^d (nm)	Poly ^d
FL200	1,6	31	114	0,25
FL201	2,5	34	76	0,13
FL207	5,0	73	86	0,30
FL179 ^e	5,1	21	48	0,11

^a MMA : 25 g, 1 mmol L⁻¹ de NHC-borane par rapport à la phase aqueuse (100 mL), ratio molaire NHC-borane/Disulfure/Colorant **130** : 1/0,5/0,01, irradiation : LED 24W

^b Concentration massique calculée à partir du volume d'eau ;

^c Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

^d Diamètre moyen des particules (D_z) et indice de polydispersité (Poly) déterminés par diffusion dynamique de la lumière.

^e : Système amorceur **A**

Pour une concentration de SDS proche de 5 g L⁻¹, la conversion du MMA atteint 21% après 20 h d'irradiation avec le système organosoluble **A** (FL179). Dans des conditions de concentration de SDS et de système amorceur équivalentes, nous obtenons une conversion de 73% avec le système hydrosoluble **B** (FL207) après 20 h. Dans le cas où la concentration en SDS est égale à la CMC (FL201, 2,5 g L⁻¹) la conversion à 20 h est alors de 34 %. Un amorçage de la réaction de polymérisation du MMA est aussi possible avec une concentration de SDS inférieure à sa CMC (FL200, 1,6 g L⁻¹).

En comparaison au système d'amorçage organosoluble **A**, le système hydrosoluble **B** nous permet bien de réduire grandement les quantités de tensioactif engagées dans le milieu réactionnel tout en atteignant des conversions plus élevées. Il nous est même possible de travailler grâce à ce nouveau système amorceur avec des concentrations de SDS inférieures à sa CMC (FL200), tout en atteignant une conversion du monomère supérieure à celle que l'on pouvait obtenir avec le système amorceur **A**.

4.3.1.3. Synthèse du disulfure **135** fonctionnalisé acide carboxylique

Le nouveau disulfure **134** n'est toutefois que partiellement hydrosoluble, la totalité de celui-ci n'était visuellement pas entièrement dissoute dans la phase aqueuse lors des tests de polymérisation précédemment étudiés. Un nouveau disulfure plus hydrosoluble était donc nécessaire. Comme les procédés en émulsion sont compatibles avec des espèces chargées, nous avons donc envisagé de travailler avec un disulfure aromatique porteur de fonctions carboxylique **135**.

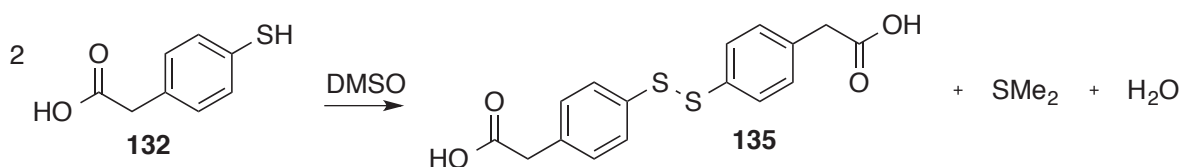


Schéma 4.9 : Synthèse du disulfure aromatique **135** par couplage oxydant

La synthèse du disulfure **135** à partir du thiol commercial **132** et du DMSO est simple et directe (Schéma 4.9). Le produit n'étant soluble que dans le DMSO, il est aisé de l'isoler par lavage et filtration. Le disulfure **135** peut ensuite être déprotoné par réaction acido-basique en milieu aqueux afin de le solubiliser (Schéma 4.10).

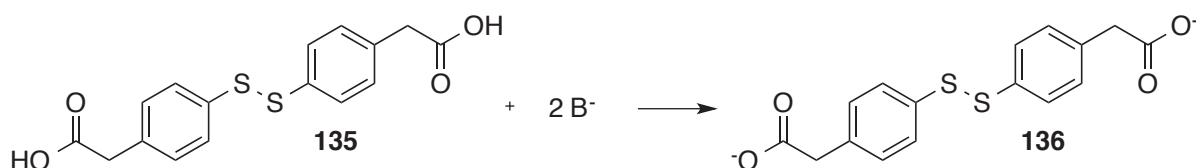


Schéma 4.10 : Réaction acido-basique de formation du disulfure-carboxylate **136**

Nous avons pu déterminer un pKa de 3,8 pour ce nouveau disulfure par dosage acido-basique à partir de la forme basique **136** de celui-ci cf. chapitre 6.1.4

4.3.1.4. Evaluation de l'efficacité du disulfure **136** avec le système photoamorceur **C** et comparaison avec le système photoamorceur **B**

Ce nouveau disulfure à disposition, nous avons testé son efficacité avec le système hydrosoluble **C** (Schéma 4.11) pour la comparer à celle du disulfure **134** dans le système photoamorceur **B**.

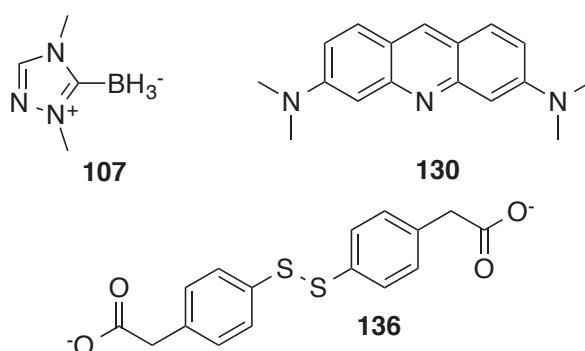


Schéma 4.11 : Système photoamorceur **C** hydrosoluble

Comme précisé, le disulfure **136** peut être obtenu par déprotonation du disulfure **135** en solution par l'ajout de deux équivalents de Na₂CO₃ (Schéma 4.10).

Tableau 4.4 : Conditions et résultats expérimentaux des polymérisations en émulsion du MMA avec les systèmes amorceurs^a **A**, **B** ou **C** en présence de 5 g L⁻¹ de SDS^b

Exp.	Système amorceur	Temps (h)	Conv. ^c (%)	D _z ^d (nm)	Poly ^d
FL179	A	20	21	48	0,11
FL207	B	20	73	86	0,30
FL214	C	8	99	104	0,24

^a MMA : 25 g, 1 mmol L⁻¹ de NHC-borane rapport à la phase aqueuse (100 mL), ratio molaire NHC-borane/Disulfure/Colorant: 1/0,5/0,01 et pour FL214 Na₂CO₃/Disulfure 2/1, irradiation : LED 24W

^b Concentration massique calculée à partir du volume d'eau

^c Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

^d Diamètre moyen des particules (D_z) et indice de polydispersité (Poly) déterminés par diffusion dynamique de la lumière.

La comparaison des différents systèmes amorceurs, pour une même quantité de SDS égale à 5 g L⁻¹, nous montre que le système hydrosoluble **C** est nettement plus efficace. En effet, une conversion quasi-totale est obtenue après 8 h d'irradiation avec la LED 24W. Pour le système hydrosoluble **B** la conversion après 20 h est de 73 %. Dans le cas du système organosoluble **A**, la conversion du monomère n'est que de 21 % après 20 h. On montre bien ici l'importance de la solubilité en phase aqueuse de la totalité du système amorceur. Lorsque l'on compare l'évolution de la conversion en fonction du temps pour les systèmes **B** et **C** (Figure 4.2) on constate que l'utilisation du disulfure **135** en présence de Na₂CO₃ plus soluble que le disulfure **134**, pour une même concentration en tensioactif, améliore sensiblement l'efficacité du système.

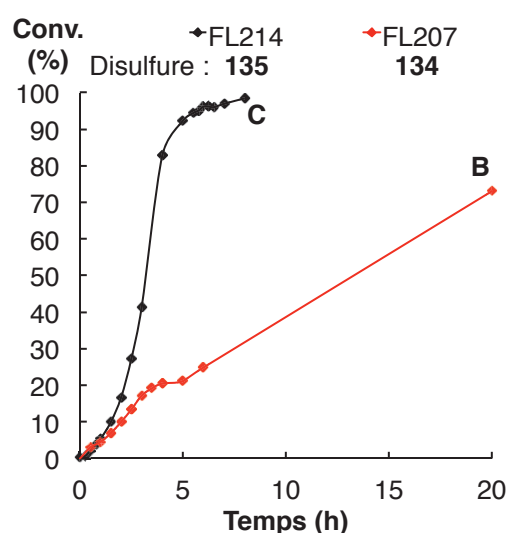


Figure 4.2 : Influence de la nature du disulfure (FL214, disulfure **135** avec Na₂CO₃ et FL207, disulfure **134**) sur l'évolution de la conversion en fonction du temps lors de la polymérisation en émulsion du MMA amorcée par les systèmes hydrosolubles **B** et **C**, respectivement, en présence de 5 g L⁻¹ de SDS dans la phase aqueuse

L'utilisation d'un système amorceur complètement hydrosoluble permet donc d'améliorer grandement l'efficacité de l'amorçage et d'augmenter la conversion du MMA.

4.3.2. Influence de la base sur le système amorceur C

Afin de générer en phase aqueuse le disulfure carboxylate **136** à partir du disulfure **135** l'emploi d'une base est nécessaire (Schéma 4.10). Suite au premier essai conduit avec la base faible, Na_2CO_3 (FL214), nous avons également testé une base forte, KOH, afin de déterminer si la nature de la base avait une influence sur la conversion du monomère (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 : Etude de l'influence de la base sur le système amorceur^a **C** sur la polymérisation en émulsion du MMA en présence de 5 g L^{-1} de SDS^b

Exp.	Base	pH	Conv. ^c (%)	D_z ^d (nm)	Poly ^d
FL214	Na_2CO_3	8,1	99	104	0,24
FL213	KOH	11,0	85	77	0,23

^a MMA : 25 g , 1 mmol L^{-1} de NHC-borane rapport à la phase aqueuse (100 mL), Ratio molaire NHC-borane **107**/Disulfure **135**/Colorant **130** : $1/0,5/0,01$, Base/ Disulfure **135** irradiation : LED 24W 8h

^b Concentration molaire calculée à partir du volume d'eau

^c Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

^d Diamètre moyen des particules (D_z) et indice de polydispersité (Poly) déterminés par diffusion dynamique de la lumière.

Dans le cas de la base faible (Na_2CO_3 , $\text{p}K_a \approx 10$) une conversion presque totale du monomère est obtenue après 8h de réaction. Dans le cas de la base forte (KOH), pour un même temps d'irradiation, la conversion est moindre et atteint 85% .

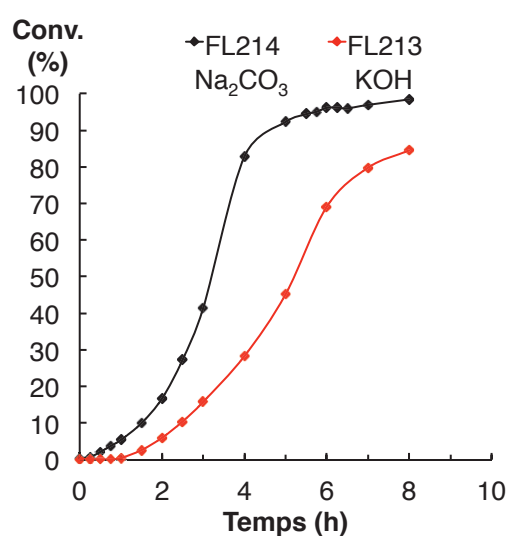


Figure 4.3 : Comparaison de la conversion du MMA avec le système amorceur hydrosoluble **C** en présence de KOH ou de Na_2CO_3

Le suivi de la conversion du monomère montre un temps d'induction plus long dans le cas de KOH (FL213), et la réaction de polymérisation est finalement plus rapide dans le cas de Na_2CO_3 (Figure 4.3).

A la vue de ces résultats, il semble que la base ait une influence sur la conversion du monomère. Malgré un pH plus élevé en présence de KOH qui favoriserait la déprotonation du disulfure la conversion est inférieure à celle obtenue avec Na_2CO_3 , ceci peut aussi être du aux contres ions de la base. Cependant cette étude a été réalisée avec une source d'éclairage non optimisée, le Na_2CO_3 nous ayant donné le meilleur résultat nous avons continué avec celui-ci pour le reste de nos expériences et ne sommes pas revenus sur cette aspect.

4.3.3. Optimisation de la source lumineuse avec le système amorceur C

Une fois les composants du système amorceur définis, nous avons testé différentes sources d'irradiations. Notre système amorceur étant photoactivé, la puissance et le mode d'irradiation du système sont des paramètres clés à prendre en considération.

4.3.3.1. Lampe domestique RVB 24 W

L'installation initiale utilisée dans les expériences décrites précédemment utilise un éclairage simple avec une lampe de chevet à LED multicolore de 24 W placée sur un des côtés du réacteur. Le meilleur résultat réalisé avec cette installation est celui obtenu en utilisant Na_2SO_3 où l'on atteint 99 % de conversion après 8 h d'irradiation (Tableau 4.5). Cette faible vitesse réactionnelle est potentiellement due à un manque de radicaux et donc à un flux lumineux insuffisant.

4.3.3.2. Guirlande de LED 1

La source d'éclairage précédente est ponctuelle (Schéma 4.12 a) et ne permet donc pas une illumination homogène du milieu réactionnel. Afin d'améliorer cette répartition de la source lumineuse, nous avons envisagé l'utilisation d'une guirlande de LED d'un mètre constituée de 36 modules de LED tricolores. Celle-ci est donnée pour 90 lumens par mètre (Schéma 4.12 b).

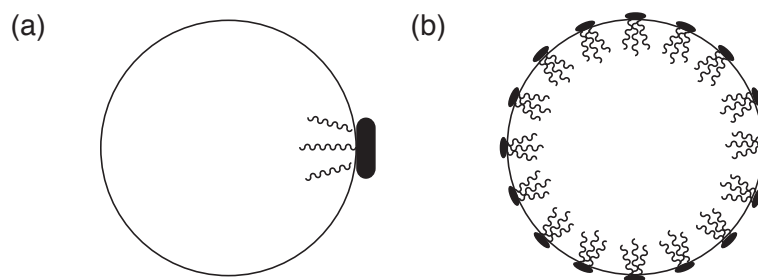


Schéma 4.12 : Illustration comparative en vue de dessus entre un éclairage ponctuel (LED 24W) (a) et un éclairage uniformément repartit autour du réacteur (guirlande de LED 1) (b)

Au lieu d'avoir une source ponctuelle nous avons ainsi une répartition plus homogène de la surface irradiée via un nombre de points lumineux plus importants autour du réacteur. Cette homogénéité lumineuse permet d'augmenter le volume irradié, ce qui pourrait conduire à un flux de radicaux plus important (Schéma 4.12 b).

Le NHC-borane **107** et le disulfure **135** sont dissous dans la phase aqueuse en présence de Na_2CO_3 et de SDS (5 g L^{-1}). Cette phase aqueuse est dégazée puis transférée dans le réacteur. La phase dispersée est composée du monomère et de l'acridine orange **130**. L'acridine orange étant soluble dans les deux phases, nous avons préféré fractionner le système amorceur afin d'éviter le phénomène de pré-amorçage que nous avons observé lors de l'étude du système amorceur organosoluble **A** (Tableau 4.2 ; FL184). Après dégazage et transfert dans le réacteur de la phase dispersée nous pouvons procéder à la polymérisation en activant le dispositif d'éclairage. La réaction se produit avec une plus grande vitesse initiale et la conversion totale du monomère est atteinte en 6 h contre 8 dans le cas où nous utilisons la LED 24W (Figure 4.4a).

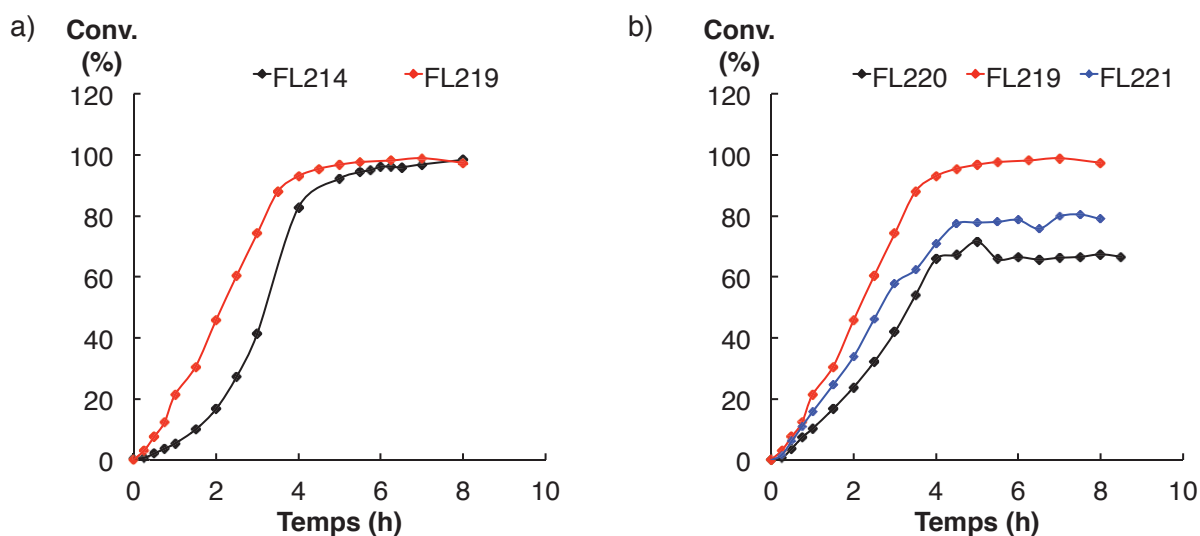


Figure 4.4 : a) Etude comparative entre la guirlande (FL219) et la LED 24W (FL214) ; b) Etude de reproductibilité avec la guirlande de LED 1 à 5 g L^{-1} de SDS et un taux de solide de 20%.

Fort de ce résultat nous avons voulu reproduire cette expérience pour confirmer l'intérêt apporté par ces nouvelles conditions réactionnelles. La Figure 4.4b montre trois suivis de la conversion du MMA dans les mêmes conditions expérimentales. Même si le premier test (FL219) était encourageant, le système n'est cependant pas optimal puisque la réaction n'est pas reproductible. Ce manque de reproductibilité est probablement dû à une puissance d'éclairage trop faible (90 lumens par mètre), limitant la quantité de radicaux générés par le système amorceur. Nous avons donc envisagé une source de lumière plus puissante.

4.3.3.3. Guirlande HiLED 5050

L'utilisation d'une guirlande de LED composée de modules 5050 de plus grande puissance (1080 lm m^{-1}) et plus longue (2 m) fournit une plus grande puissance d'irradiation en conservant l'homogénéité lumineuse, ainsi qu'une irradiation plus profonde du milieu réactionnel. La quantité de radicaux formés devrait être plus importante, et conduire ainsi à une conversion plus rapide du monomère.

Après avoir équipé le réacteur de ce nouveau dispositif lumineux, nous avons pu tester plusieurs polymérisations selon le protocole établi pour la polymérisation avec la première guirlande de LED. Le Tableau 4.6 regroupe les essais de reproductibilité conduits avec cette nouvelle guirlande de LED pour la formation de latex de PMMA à 20% de taux de solide. Le temps de réaction, la conversion ainsi que la taille des particules (60 nm) sont identiques pour les trois expériences.

Tableau 4.6 : Conditions et résultats expérimentaux des polymérisations en émulsion du MMA amorcées par le système hydrosoluble^a **C** (Schéma 4.8) irradié par une guirlande de LED 5050

Exp.	Conv. ^b (%)	D _z ^c (nm)	Poly ^c
FL247	100	60,0	0,08
FL248	100	60,2	0,08
FL249	100	60,7	0,09

^a MMA : 25 g, [SDS] = 5 g L^{-1} , NHC-borane **107** : 1 mmol L^{-1} par rapport au volume d'eau ; ratio molaires NHC-borane **107**/Disulfure **135**/Colorant **130** : 1/0,5/0,01, Na_2CO_3 /**135** 2/1, irradiation : 2,25 h, LED 5050

^b Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

^c Diamètre moyen des particules (D_z) et indice de polydispersité (Poly) déterminés par diffusion dynamique de la lumière.

La Figure 4.5, qui regroupe les courbes de suivi de conversion de ces expériences, confirme leur excellente reproductibilité. Après l'allumage du dispositif lumineux, la réaction de polymérisation débute rapidement. Les profils de courbes sont semblables à ceux observés

dans des conditions plus conventionnelles (i.e. avec un amorceur radicalaire). La conversion totale du monomère est atteinte après environ 1h45min d'irradiation.

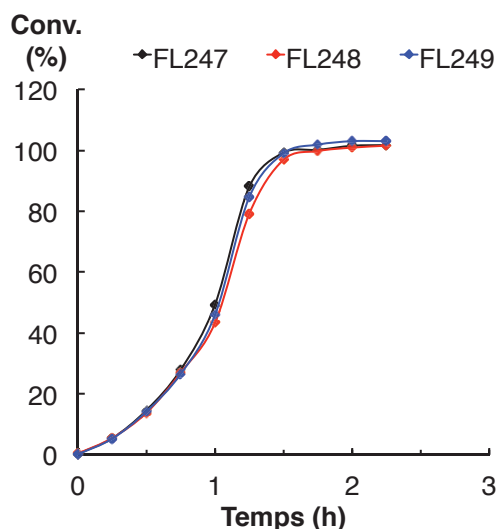


Figure 4.5 : Etude de reproductibilité de l'évolution de la conversion en fonction du temps lors de la photopolymérisation en émulsion (SDS 5 g L⁻¹) du MMA (20 % taux de solide théorique) amorcée par le système amorceur **C** activé par la guirlande de LED 1080 lm m⁻¹

Cette source lumineuse nous permet de conduire les polymérisations dans des conditions reproductibles. Ce dispositif expérimental a donc été adopté pour la suite de nos expériences, et l'influence de différents paramètres tels que la nature et la concentration du monomère, ou la concentration de SDS, a été étudiée en présence du système amorceur **C**. Ces études sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

4.4. Etudes et applications du système amorceur **C** hydrosoluble optimisé

4.4.1. Polymérisation en émulsion du styrène

Dans la littérature le styrène est un monomère largement étudié. Toutefois, sa réactivité moindre par rapport au MMA n'en faisait pas un très bon candidat pour la phase d'optimisation des conditions de réaction. Une fois les conditions d'éclairage et le système amorceur définis nous avons donc aussi voulu tester la possibilité de le polymériser en émulsion sous irradiation visible.

4.4.1.1. Etude du système amorceur.

Dans un premier temps nous avons testé l'applicabilité de notre système amorceur au styrène. Comme précédemment, nous avons retiré un composant du système amorceur pour

en observer l'influence sur l'ensemble du système réactionnel. Les résultats des expériences sont reportés dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Conditions et résultats expérimentaux des polymérisations en émulsion du styrène en absence d'un composant du système amorceur hydrosoluble^a **C** (Schéma 4.11).

Exp.	Variable	Temps (h)	Conv. ^b (%)
FL312	Système complet	6	100
FL315	Sans colorant	6	80
FL313	Sans NHC-borane	5	0
FL317	Sans disulfure	4	0

^a Styrène 25 g, [SDS] = 5 g L⁻¹, concentration en NHC-borane **107** : 1 mmol L⁻¹ par rapport à la phase aqueuse, ratio molaire NHC-borane **107**/Disulfure **135**/Colorant **130** : 1/0,5/0,01, Na₂CO₃/**135** 2/1, irradiation : LEDs 5050

^b Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

La réaction conduite avec le système amorceur **C** complet (FL312) montre qu'il est aussi possible de polymériser le styrène avec notre système. Cette réaction réalisée avec 5 g L⁻¹ de SDS (2 CMC) conduit à une conversion totale en 6 heures. On obtient ainsi un latex stable de polystyrène (PS) contenant des particules dont le diamètre moyen, déterminé par DDL, est de 112 nm. Cette réaction nous servira par la suite de référence pour les tests concernant les différents composés du système amorceur.

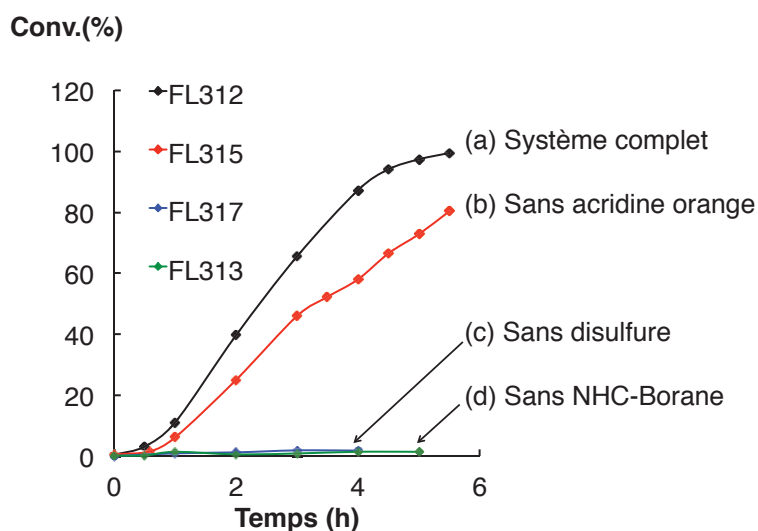


Figure 4.6 : Suivis de la conversion en fonction du temps lors de la polymérisation en émulsion du styrène amorcée par le système hydrosoluble **C** en présence de 5 g L⁻¹ de SDS. (a) Système complet, (b) sans l'acridine orange **130**, (c) sans le disulfure **135** et (d) sans le NHC-borane **107**

Si l'on retire le disulfure du système amorceur (FL317, courbe c), aucune conversion du styrène n'est observée. L'acridine orange n'est pas suffisante pour générer directement les

radicaux boryles, nécessaires à l'amorçage de la réaction, à partir du NHC-borane **107**. Contrairement au test précédent avec le MMA (FL181 Tableau 4.2), en absence du NHC-borane **107** aucune conversion n'est observée (FL313, courbe d). Les radicaux thiyles générés par le transfert électronique entre l'acridine orange **130** et le disulfure sont inefficaces pour amorcer la polymérisation du styrène.

En absence d'acridine orange (FL315 courbe b), la conversion du styrène est relativement importante mais plus lente qu'en présence du système d'amorçage complet. Ce résultat inattendu nous a amené à contrôler le spectre d'émission de notre dispositif d'éclairage, qui fait apparaître un faible épaulement dans les UV entre 200 et 400 nm (Figure 4.7a). Les disulfures, et plus particulièrement les disulfures aromatiques, absorbent dans les proches UV et il est donc possible de rompre la liaison S-S du diphényle disulfure avec une irradiation de 355 nm.^[13]

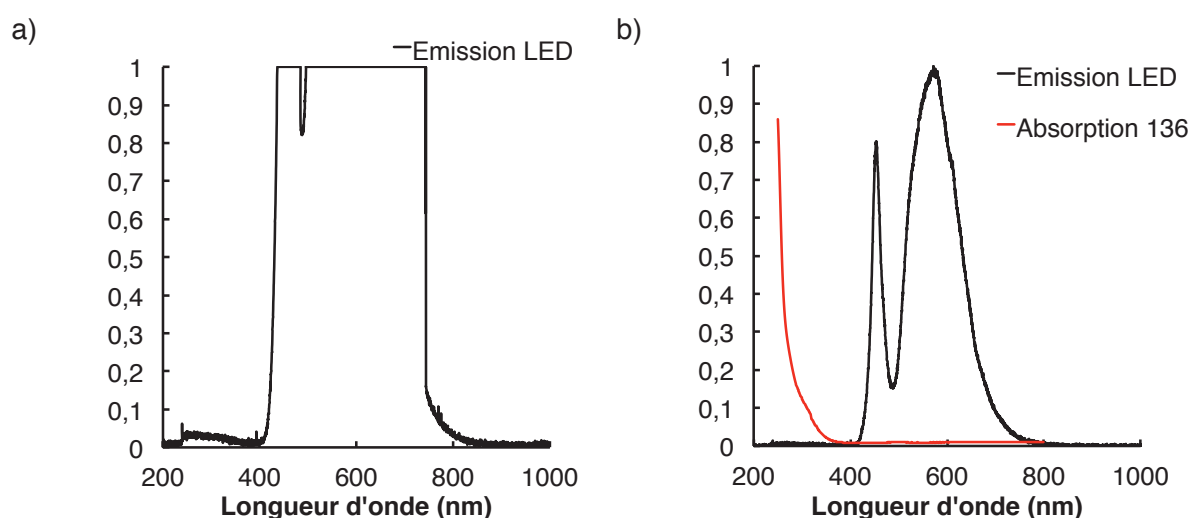


Figure 4.7 : Spectres d'émission du dispositif d'éclairage et d'absorption du disulfure **136**

En plus du spectre d'émission de notre dispositif d'éclairage, la Figure 4.7b comporte le spectre d'absorption du disulfure **136** dans l'eau. On observe une augmentation rapide de l'absorption dans les UV. La superposition des deux spectres montre une correspondance entre la queue d'émission de notre dispositif d'éclairage et le début de l'absorption du disulfure **136**. Il semble donc que notre dispositif émette suffisamment d'UV pour rompre la liaison S-S du disulfure et former des radicaux thiyles. Ces radicaux arrachent alors un atome d'hydrogène au NHC-borane **107** présent dans le milieu pour former les radicaux boryles (Schéma 4.13).

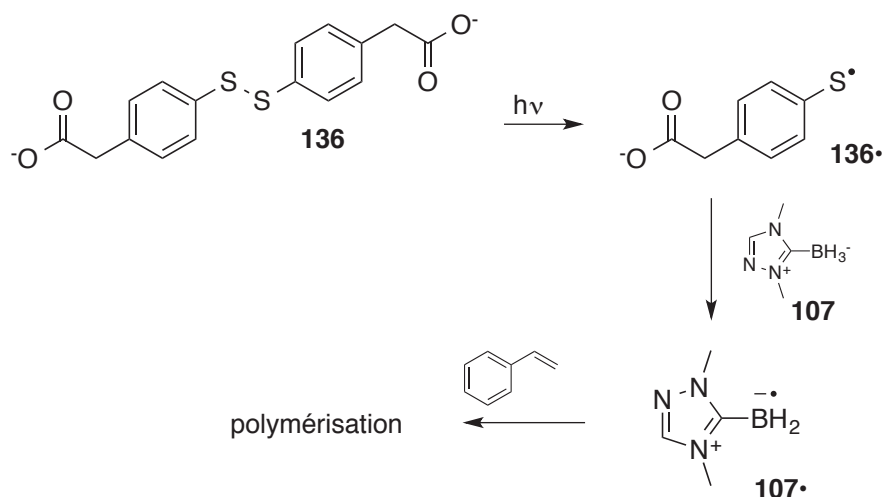


Schéma 4.13 : Possible mécanisme d'amorçage de la polymérisation par rupture homolytique de la liaison S-S de **136** et déclenchement de la cascade réactionnelle d'amorçage de polymérisation en absence d'acridine orange

Il devient alors possible de polymériser le styrène et d'obtenir un latex stable. L'ajout d'acridine orange pour compléter le système amorceur nous permet d'utiliser la totalité du rayonnement lumineux disponible, d'exploiter les longueurs d'ondes visibles et d'augmenter la conversion du styrène.

En résumé, les radicaux thiyles ne sont pas suffisants pour amorcer la réaction de polymérisation. Le disulfure reste obligatoire pour arracher l'atome d'hydrogène au NHC-borane et générer les radicaux boryles pour amorcer la réaction, et l'acridine orange permet l'utilisation de longueurs d'ondes visibles. Il est donc possible avec notre dispositif et notre système amorceur complet de polymériser le styrène.

Détermination des vitesses d'addition des radicaux avec la photolyse par laser éclair.

Afin d'expliquer les résultats précédents, nous avons entrepris une étude s'appuyant sur la technique de photolyse par laser éclair en temps réel, qui permet de déterminer une constante de réaction pour l'addition d'un radical sur une double liaison. Le radical à étudier est formé par un pulse laser de forte intensité, et le suivi dans le temps de la disparition de la bande d'absorption correspondant au radical permet de remonter à la vitesse d'addition.

Cette méthode a permis à Lalevée, Lacôte et coll. d'étudier le phénomène d'accélération d'une réaction de polymérisation d'acrylates. Ils ont pu montrer un effet participatif des NHC-boranes à l'amorçage de la réaction de polymérisation par des photoamorceurs de type I.^[14]

Le principe de cette participation réactionnelle est représenté dans le Schéma 4.14.

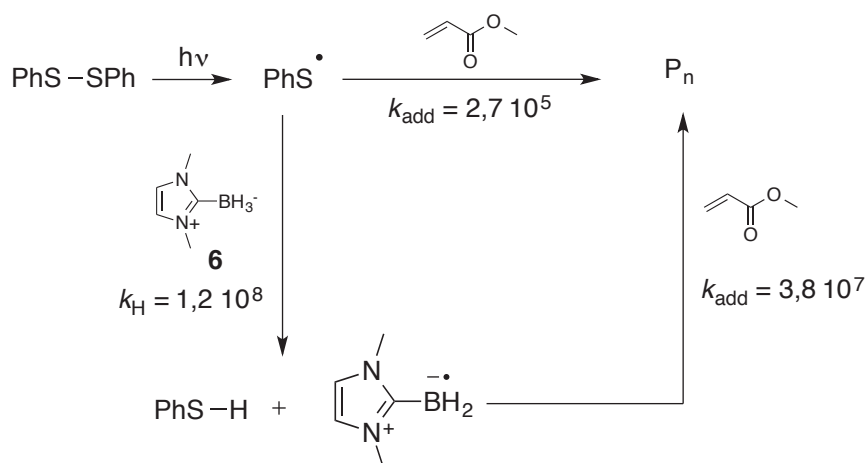


Schéma 4.14 : Accélération de la vitesse de photopolymérisation de l'acrylate de méthyle induite par le NHC-borane **6** avec le diphényle disulfure comme photoamorceur. Valeurs des constantes de vitesse en $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Adapté de la référence^[14]

L'irradiation du disulfure de phényle induit la rupture homolytique de la liaison S-S et la formation de radicaux thiyles. Ces radicaux thiyles peuvent s'additionner sur la double liaison de l'acrylate de méthyle et amorcer la polymérisation. Cette réaction d'addition a une constante de vitesse de $2,7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$. En présence d'un NHC-borane, tel que **6**, le radical thiyle PhS^\bullet arrache rapidement un atome d'hydrogène pour produire le radical boryle correspondant. La constante de vitesse de cette réaction rapide est de $1,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$. L'addition du radical boryle, pour amorcer la polymérisation, sur la double liaison de l'acrylate est aussi rapide avec une constante : $k_{\text{add}} = 3,8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$. L'enchaînement réactionnel sera plus efficace que l'amorçage par le thiyle. Ainsi, la combinaison de ces deux réactions rapides permet un amorçage plus efficace de la polymérisation.

Nous avons montré que la polymérisation du styrène est possible avec le système amorceur **C**. Pour étudier un peu plus en profondeur cette réaction, l'équipe de Lalevée à Mulhouse a essayé de transposer les mesures faites avec l'acrylate de méthyle, décrites précédemment, au cas de la polymérisation du styrène en présence du disulfure **136** et du NHC-borane **107** dans l'eau (Schéma 4.15).

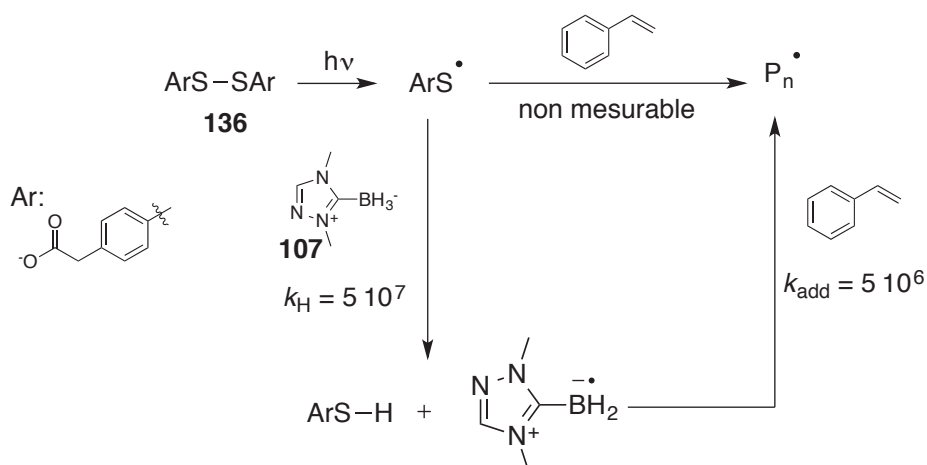


Schéma 4.15 : Etude des vitesses d'addition des radicaux issus de **136** et **107** sur la double liaison du styrène et réaction de polymérisation du styrène. Valeurs des constantes de vitesse en $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

La constante de vitesse de transfert d'un atome d'hydrogène entre le NHC-borane **107** et le radical issu de la décomposition du disulfure **136** a pu être établie à $k_H = 5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dans le cas du styrène, la valeur de la constante de vitesse d'addition du radical boryle sur la double liaison vinylique a pu être déterminée à $k_{\text{add}} = 5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Toutefois, la constante d'addition du radical thiyle issu de la décomposition de **136** sur la liaison éthylénique du styrène n'a quant à elle pas pu être déterminée. En effet, les mesures n'ont pas conduit à des données suffisamment précises pour permettre une détermination fiable de cette constante. La littérature fait état de nombreuses données pour l'addition de radicaux thiyles sur des doubles liaisons.^[13,15,16] Il n'est cependant pas évident de prédire une valeur à partir de ces données. Bien qu'il s'agisse de réactions radicalaires, la polarité du solvant est à prendre en compte^[17,18] ainsi que les groupements présents sur le cycle aromatique.^[19] De plus, la première addition d'un radical thiyle sur la double liaison du styrène est un équilibre. Ainsi, on peut penser qu'une première addition d'un radical thiyle sur le styrène a bien lieu mais que la réaction d'élimination du groupement thiyle est plus rapide que l'addition du radical alkyle sur un nouveau motif styrène empêchant donc toute propagation de la réaction. Ainsi, en absence de NHC-borane (FL313), aucune conversion n'est observée. Au contraire, dans le cas où le NHC-borane est associé au disulfure (FL315), on peut former des radicaux boryles par arrachement d'un atome d'hydrogène par les radicaux thiyles. En considérant que la réaction d'élimination du boryle après la première addition sur un styrène soit moins rapide que l'addition du radical alkyle sur un nouveau motif styrène, la propagation de la réaction est alors possible et la polymérisation a lieu.

Dans le cas du styrène nous avons donc bien besoin de la totalité du système. L'effet participatif du NHC-borane est nécessaire à l'amorçage de la réaction de polymérisation et

l'acridine orange permet l'exploitation des longueurs d'ondes visible ce qui accélère la réaction (FL312).

Ce système en place, nous avons étudié différents paramètres qui entrent en compte dans une réaction de polymérisation en émulsion tels que la concentration de tensioactif ou encore la quantité initiale de monomère.

4.4.1.2. Effet de la concentration en tensioactif

Pour commencer, nous avons fait varier la concentration du tensioactif (Tableau 4.8).

Tableau 4.8 : Conditions et résultats expérimentaux de la polymérisation en émulsion du styrène conduite avec différentes concentrations de SDS avec le système amorceur hydrosoluble^a **C** activé par des LEDs 5050 (Schéma 4.11)

Exp.	[SDS] ^b (g L ⁻¹)	Temps (h)	Conv. ^c (%)	D _z ^d (nm)	Poly ^d	N _{pz} ^d (10 ¹⁷ .L ⁻¹)	D _n ^e (nm)	D _w /D _n ^e	N _p ^e (10 ¹⁷ .L ⁻¹)
FL280	1,2	50	86	330	0,03	0,17	294	1,01	0,24
FL325	1,8	16	100	184	0,03	0,50	153	1,03	0,80
FL279	2,4	9	92	183	0,02	0,55	94	1,32	4,03
FL278	3,6	8	100	142	0,03	1,25	80	1,24	6,80
FL312	4,8	5,5	100	112	0,02	2,50	67	1,30	9,92

^a Styrène : 25 g, 1 mmol L⁻¹ de NHC-borane **107** par rapport à la phase aqueuse, ratio molaire NHC-borane **107**/Disulfure **135**/Colorant **130** : 1/0,5/0,01, Na₂CO₃/**135** 2/1, irradiation : LEDs 5050

^b Concentration massique calculée à partir du volume d'eau

^c Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

^d Diamètre moyen des particules (D_z) et indice de polydispersité (Poly) déterminés par diffusion dynamique de la lumière, N_{pz} déterminé à partir de D_z.

^e Diamètre moyen des particules D_n et PDI déterminés à partir de clichés MET, N_{pn} calculé à partir de de D_n

La Figure 4.8 met en évidence une diminution de la vitesse de réaction quand on diminue la concentration en tensioactif, la réaction la plus rapide étant celle effectuée avec la plus forte concentration en SDS (FL312, 5 g L⁻¹). Ces conditions permettent d'atteindre une conversion complète après 5,5 h de réaction. On constate que le temps de réaction peut devenir extrêmement long à faible concentration (FL280, 0,12 g L⁻¹). Dans ce cas, la réaction atteint un maximum de conversion après une cinquantaine d'heures et stagne à 86 % de conversion. Pour les concentrations en SDS intermédiaires, la vitesse de la conversion du styrène diminue avec la concentration de SDS dans la phase aqueuse.

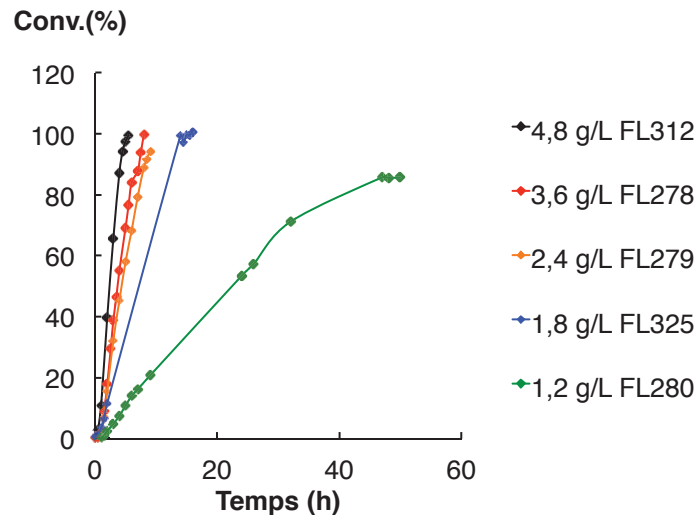


Figure 4.8 : Influence de la concentration en SDS (comprise entre 0,12 et 4,8 g L⁻¹) sur l'évolution de la conversion en fonction du temps lors de la photopolymérisation en émulsion du styrène amorcée par le système amorceur hydrosoluble **C** activé avec les LEDs 5050 (Tableau 4.8).

Le Tableau 4.8 reprend le temps et la conversion finale des réactions pour chacune des concentrations de SDS étudiée ainsi que l'analyse des latex par DDL. Comme habituellement observé pour des polymérisations conduites en présence d'un amorceur radicalaire, le diamètre moyen des particules décroît quand on augmente la concentration de SDS. Les diamètres obtenus sont compris entre 330 nm pour FL280 (1,2 g L⁻¹ de SDS) et 112 nm pour FL312 (4,8 g L⁻¹ de SDS).

Le tracé du diamètre final D_z en fonction de la concentration de SDS indique une rupture de la courbe à l'approche de la CMC du SDS (Figure 4.9a). Cette rupture de pente peut s'expliquer par un mécanisme de nucléation micellaire pour des concentrations supérieures à la CMC alors que la formation des particules s'appuie sur un mécanisme de nucléation homogène pour les concentrations de SDS inférieures à la CMC. Le tracé du logarithme népérien de D_z en fonction de celui de la concentration de SDS montre que l'évolution du diamètre moyen est proportionnel à la concentration en SDS à l'exposant -0,7 : $D_z \propto [\text{SDS}]^{-0,7}$ (Figure 4.9b).

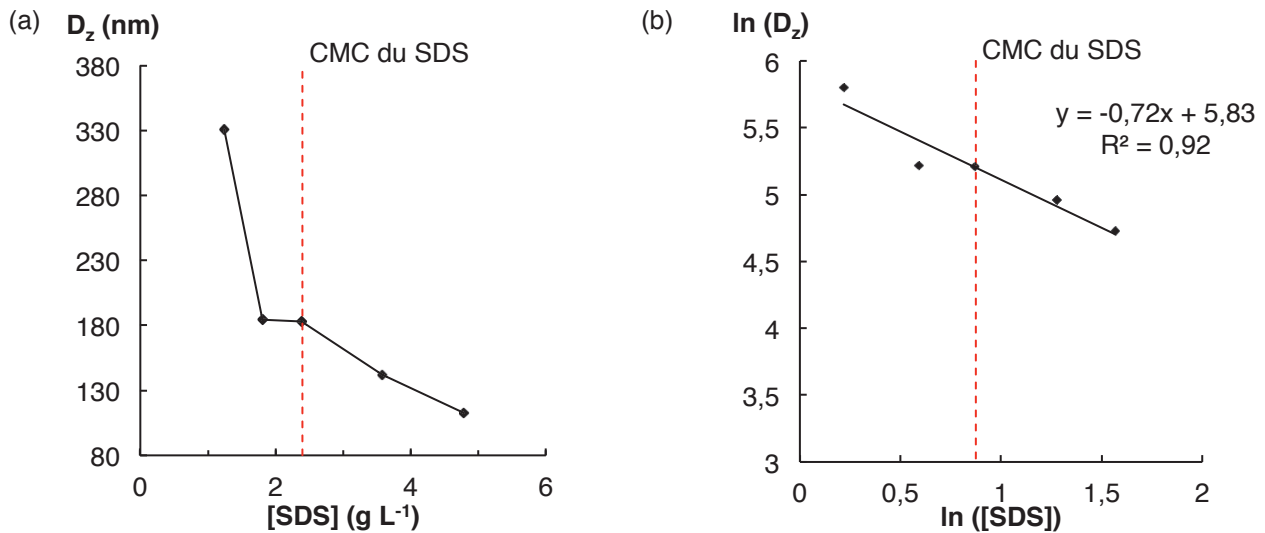


Figure 4.9 : (a) Evolution du diamètre des particules en fonction de la concentration en SDS et (b) Evolution du logarithme du diamètre des particules en fonction du logarithme de la concentration en SDS

Le nombre de particules, N_p , contenues dans le latex peut être déterminé à partir de D_z et du taux de polymère dans le colloïde à l'aide de l'équation :

$$N_p = \frac{6\tau}{\pi D_z^3 d_p}$$

Avec	N_p	Le nombre de particules (L _{latex} ⁻¹)
	τ	Le taux de polymère (g.L _{latex} ⁻¹)
	D_z	Le diamètre moyen des particules (cm)
	d_p	La densité du polymère (g.cm ⁻³)

Comme expliqué dans le chapitre 2, le nombre de particules est déterminé lors de l'étape de nucléation durant l'intervalle I et reste généralement constant jusqu'à la fin de la réaction. Le tracé du nombre de particules (à partir des diamètres obtenus par MET) en fonction de la concentration de SDS en échelle logarithmique montre une rupture de pente quand on approche de la CMC (Figure 4.10).

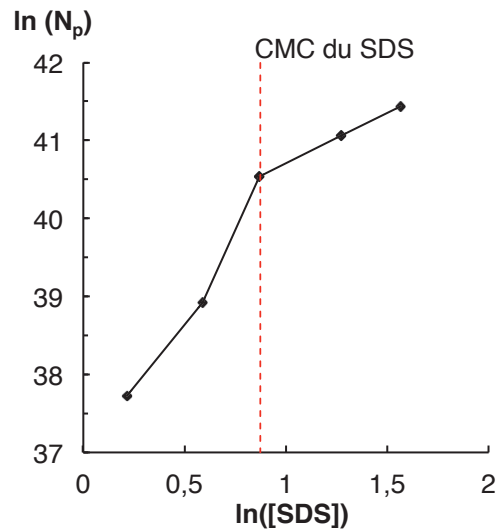


Figure 4.10 : Evolution du logarithme du nombre de particules de PS en fonction de la concentration de SDS

En plus de l'analyse des latex par DDL, la microscopie électronique en transmission (MET) nous permet une observation directe des particules contenues dans la suspension. L'analyse statistique des clichés permet par ailleurs de déterminer la taille et la dispersité en taille des particules (Figure 4.10). Dans les cas des latex obtenus avec des concentrations de SDS inférieures à la CMC (Figure 4.11) les distributions de tailles sont étroites.

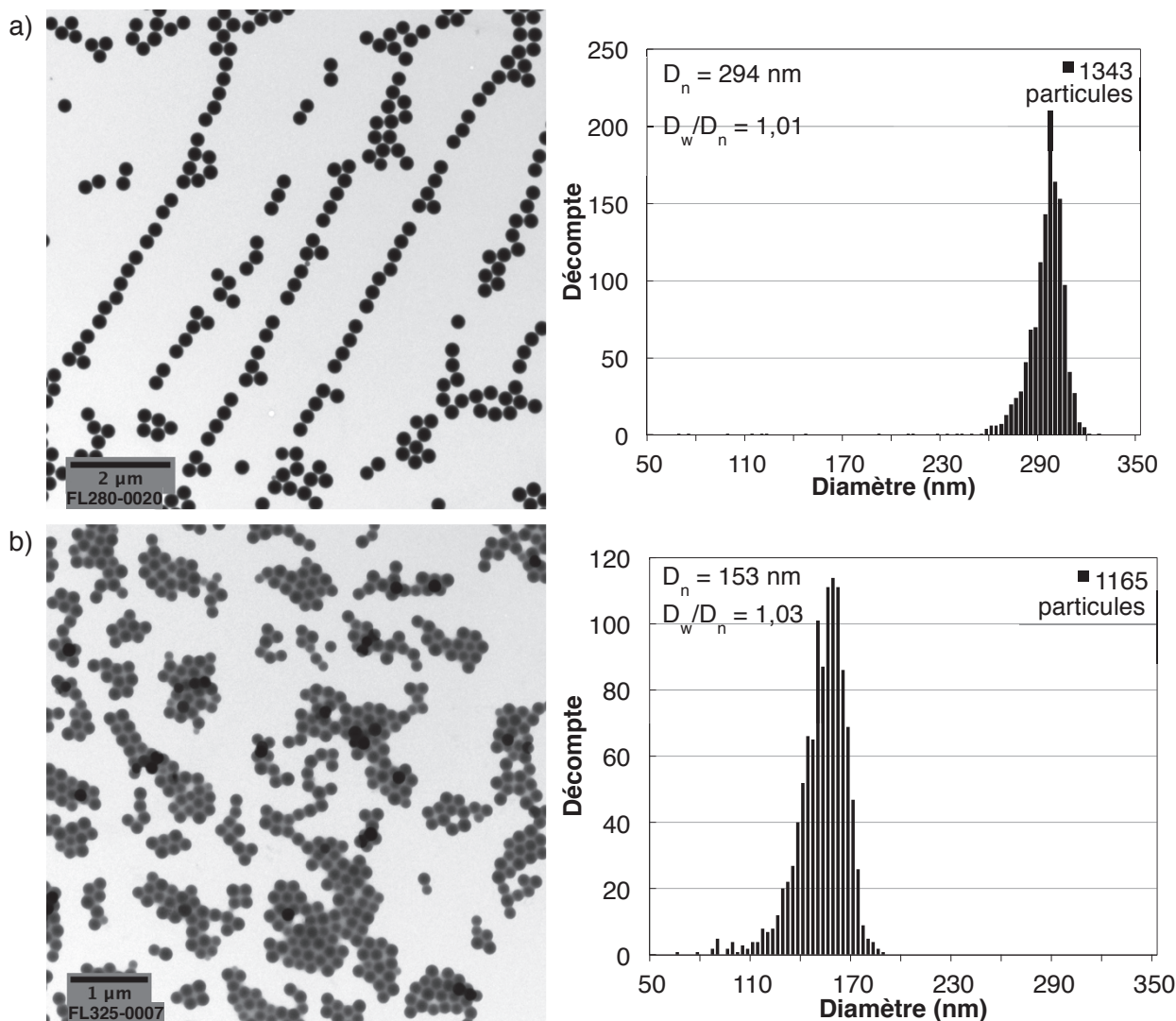


Figure 4.11 : Clichés MET à 120 kV de latex de polystyrène obtenus avec des concentrations en SDS inférieures à la CMC : a) 1,2 g L⁻¹ (FL280) b) 1,8 g L⁻¹ (FL325)

Les tailles mesurées par cette méthode sont inférieures à celles obtenues par DDL. Plusieurs facteurs sont à prendre en compte pour expliquer cela. Dans le cas des clichés MET l'observation est directe, la moyenne obtenue est une moyenne en nombre, les petites particules seront plus facilement prise en compte qu'en DDL où les plus grosses particules peuvent masquer les plus petites. En DDL la mesure repose sur l'intensité du rayonnement diffusé par les particules. L'échantillon suffisamment dilué, pour éviter des phénomènes de diffusion multiples, est soumis à un rayonnement laser ($\lambda = 633$ nm, He-Ne 5 mW). Un détecteur placé à 173° de la source mesure dans le temps la variation d'intensité du rayonnement diffusé par les particules. Cette variation d'intensité s'explique par l'oscillation des particules autour d'un point d'équilibre provoqué par le mouvement brownien auxquelles elles sont soumises. La vitesse de ce mouvement est dépendante du coefficient de diffusion

D. A partir de ce coefficient il est possible de remonter au diamètre des particules avec l'équation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

Avec	R_h	Le rayon hydrodynamique de la particule (m)
	k_B	La constante de Boltzmann (J.K ⁻¹)
	T	La température (K)
	η	La viscosité du milieu (Pa.s)
	D	Le coefficient de diffusion (m ² s ⁻¹)

La mesure de la taille des particules en DDL nous donne accès au rayon hydrodynamique des particules (D_z). Celui-ci correspond au diamètre de la particule entourée de la couche de tensioactif. Le diamètre mesuré en DDL est donc plus grand que le diamètre déterminé par MET où la particule n'est plus en suspension dans l'eau. Cela n'explique pas pour autant l'écart de mesure de 30 nm entre les deux techniques que nous pouvons observer sans que nous puissions encore l'expliquer.

L'analyse des clichés MET des latex obtenus avec une concentration de SDS supérieure ou égale à la CMC (Figure 4.12) montre une polydispersité importante, bien supérieure à celle observée pour les concentrations en SDS inférieures à la CMC (Figure 4.11).

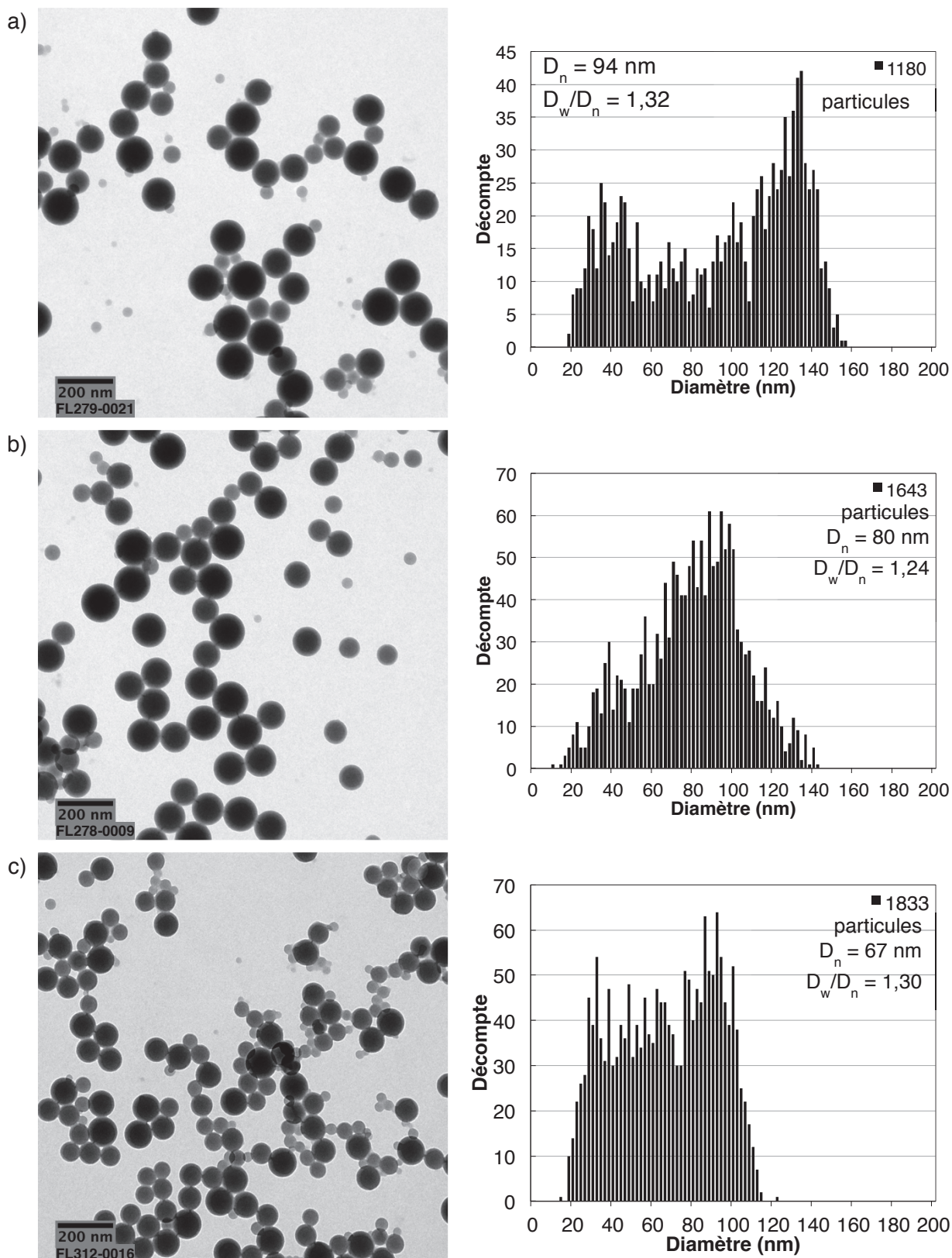


Figure 4.12 : Clichés de MET à 120 kV de latex de polystyrène obtenus avec des concentrations en SDS supérieures ou égales à la CMC : a) 2,4 g L⁻¹ (FL279) b) 3,6 g L⁻¹ (FL278) c) 4,8 g L⁻¹ (FL312)

Dans certains cas une bimodalité des tailles de particules est fortement marquée. On ne dispose pas pour le moment d'informations suffisantes pour expliquer ce phénomène. Toutefois, cette bimodalité n'est jamais observée pour des systèmes conventionnels (amorceur type KPS par exemple). Il se peut notamment que la nucléation homogène ne soit pas négligeable, malgré la présence d'un nombre important de micelles, indiquant que la nucléation micellaire est ici moins efficace que dans des systèmes "conventionnels". Ces effets sont probablement à mettre en relation avec la nature des radicaux amorceurs créés dans ce système, associés à des événements d'entrée/sortie des radicaux des particules. Une étude systématique devra être entreprise afin de comprendre les mécanismes opérant dans ces nouveaux systèmes.

Dans cette étude, nous avons donc démontré la possibilité de polymériser le styrène avec le système amorceur **C**, qui permet d'atteindre une conversion totale du monomère pour un taux de solide final de 20%. Les temps de réaction sont longs surtout aux faibles concentrations de SDS (50 h avec $1,2 \text{ g L}^{-1}$) ce qui peut nuire à la conversion qui plafonne alors à 80 %. Les polymérisations sont nettement plus rapides si la concentration de SDS augmente (100% de conversion en moins de 6h pour 5 g L^{-1}). Cette augmentation de la concentration de tensioactif augmente le nombre de particules dans le milieu (Tableau 4.8) diminue la taille finale apparente des particules. Les échantillons étant polydisperses pour les concentrations supérieures à la CMC les diamètres D_z obtenu par DDL ne reflète pas la totalité de l'échantillon. L'ensemble de ces résultats montre que notre système est plus complexe que les systèmes conventionnels vis-à-vis de la concentration de SDS.

4.4.1.3. Effet de la quantité de styrène

Après avoir étudié l'influence de la quantité de SDS, nous avons fait varier la quantité initiale de styrène, tout en gardant constantes les quantités des autres réactifs. La concentration en tensioactif a été fixée à 5 g L^{-1} de SDS soit environ 2 fois sa CMC. Nous avons choisi cette concentration car, comme nous venons de le voir, elle permet d'atteindre une conversion totale dans un temps de réaction raisonnable, pour un taux de solide final de 20% (FL312).

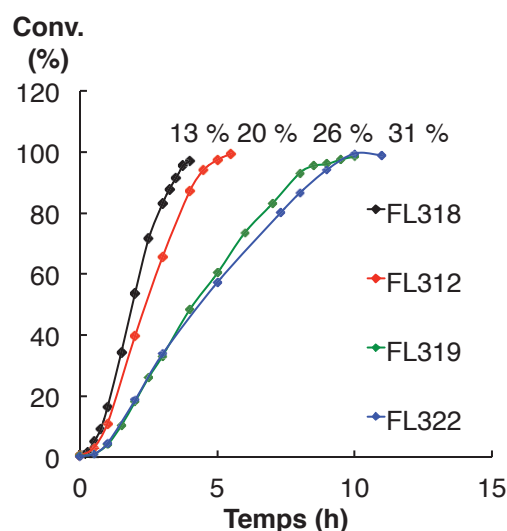


Figure 4.13 : Influence de la fraction massique de monomère sur l'évolution de la conversion en fonction du temps lors de la polymérisation en émulsion du styrène amorcée par le système hydrosoluble **C** en présence de 5 g L^{-1} de SDS

La Figure 4.13 montre qu'une augmentation de la quantité de monomère entraîne une diminution de la vitesse de réaction et augmente le temps de réaction. Dans le cas des plus faibles quantités (FL318, 13 %), la réaction est rapide et une conversion proche de 97 % est obtenue en moins de 5 heures. Lorsque la quantité de styrène augmente (FL319, 26 % et FL322, 31 %), la polymérisation est nettement plus lente et nécessite plus de 11h pour atteindre 100 % de conversion. Dans tous les cas, les latex obtenus sont stables dans le temps et ne présentent pas de signes d'aggrégation.

Le Tableau 4.9 rassemble les temps de réaction et les conversions pour les différents taux de solide étudiés. L'analyse des latex par DDL fait apparaître un diamètre moyen des particules croissant avec le taux de solide. Le calcul du nombre de particules à partir des données de DDL indique une diminution de celui-ci expliquant la diminution de la vitesse de polymérisation. Cette diminution du nombre de particules est due à la concentration de SDS constante (5 g L^{-1}) dans les différentes expériences. En effet, la quantité de tensioactif étant constante la surface pouvant être stabilisée l'est aussi. Ainsi si on augmente le diamètre moyen des particules leur nombre doit diminuer pour conserver une surface totale constante.

Tableau 4.9 : Influence de la concentration initiale de styrène avec le système hydrosoluble^a **C** (Schéma 4.11) en présence de 5 g L⁻¹ de SDS^b.

Exp.	Styrène ^c (%)	Temps (h)	Conv. ^d (%)	D _z ^e (nm)	Poly ^e	N _p (10 ¹⁷ L ⁻¹)	D _n ^f (nm)	D _w /D _n ^f
FL318	13	4	97	94	0,03	2,28	46	1,52
FL312	20	5,5	100	112	0,03	2,10	67	1,30
FL319	26	10	100	136	0,01	1,50	81	1,37
FL322	31	11	100	153	0,11	1,22	68	1,71

^a 1 mmol L⁻¹ de NHC-borane par rapport à la phase aqueuse, ratio molaire NHC-borane **107**/Disulfure **135**/Colorant **130** : 1/0,5/0,01, Na₂CO₃/**135** 2/1, irradiation : LEDs 5050

^b Fraction massique de monomère

^c Pourcentage massique de monomère par rapport à la phase aqueuse

^d Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

^e Diamètre moyen des particules (D_z) et indice de polydispersité (Poly) déterminés par diffusion dynamique de la lumière.

^f Diamètre moyen des particules (D_n) et D_w/D_n déterminés à partir des clichés de MET

L'analyse des clichés MET (Figure 4.14) des latex montre une plus grande dispersité en taille des particules, non détectée par l'analyse par DDL. Le diamètre moyen D_n des particules ne suit plus une évolution croissante avec la quantité de monomère comme observé par DDL. Les écarts les plus grands entre les diamètres obtenus avec les deux méthodes sont pour les expériences avec le plus grand PDI comme pour FL322 où le diamètre déterminé par MET est plus de deux fois inférieur à celui obtenu par DDL. La bimodalité du système est fortement marquée aux plus hauts taux de solide (26 et 31 %).

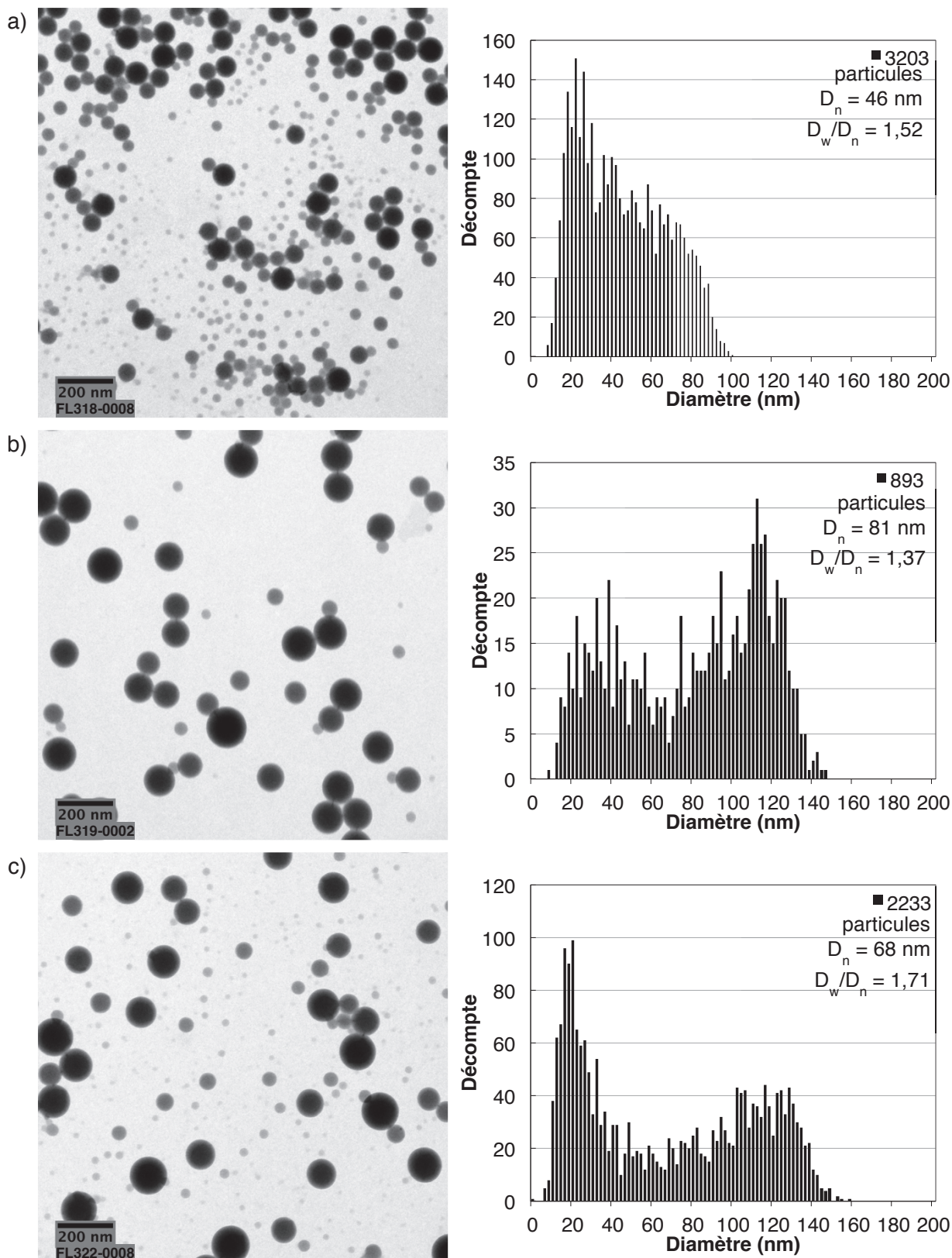


Figure 4.14 : Clichés de MET des latex de PS obtenus pour différentes concentrations massiques initiales de styrène : a) FL318, 13 %, b) FL319, 26 % et c) FL322, 30 % avec le système d'amorçage hydrosoluble **C** et le ruban de LED 5050 (Tableau 4.9)

Nous avons suivi le nombre de particules présentes dans le milieu au cours de deux polymérisations à partir du suivi du diamètre des particules par DDL. La Figure 4.15 indique une augmentation du nombre de particules tout au long de la polymérisation. Ceci semble indiquer une nucléation continue au cours de la polymérisation, générant de nouvelles particules quand d'autres sont déjà en croissance. Il faut toutefois considérer ces données avec précautions dans la mesure où le calcul de N_p s'appuie sur une valeur de diamètre moyen, qui ne reflète au final pas la taille des objets présents, qui sont polydisperses. A nouveau, ces systèmes nécessitent davantage d'investigations.

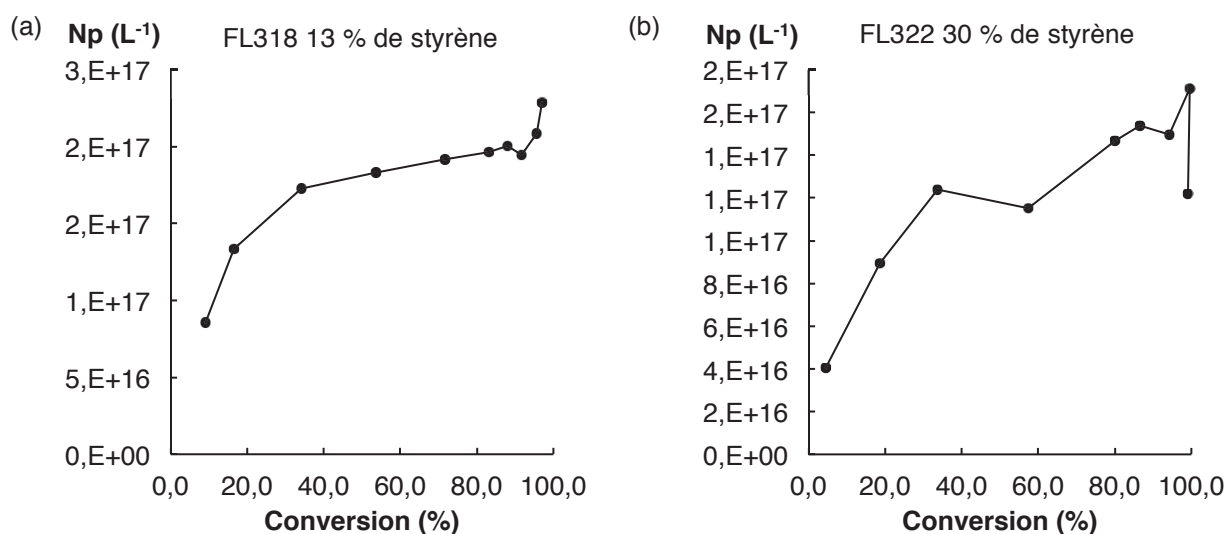


Figure 4.15 : Evolution du nombre de particules calculé à partir du diamètre des particules déterminé par DDL en fonction de la conversion du styrène a) 13 % de styrène, b) 30 %

4.4.2. Polymérisation en émulsion du MMA

4.4.2.1. Etude du système photoamorceur C

Comme pour le styrène, nous avons voulu étudier l'influence des différents composants du système amorceur pour la polymérisation du MMA. Afin de vérifier l'effet de chacun des composants du système amorceur **C**, nous avons réalisé plusieurs polymérisations en retirant un seul composé du système amorceur **C**. La concentration en SDS est fixée à $2,4 \text{ g L}^{-1}$ par rapport à la phase aqueuse, bon compromis entre le temps de réaction et la quantité de SDS engagée. La quantité de monomère est de 25 g soit un taux de solide final théorique de 20 %. Les conditions de réactions et les résultats de ces expériences sont regroupés dans le tableau Tableau 4.10.

Tableau 4.10 : Conditions et résultats expérimentaux des polymérisations en émulsion du MMA en absence d'un des composants du système amorceur hydrosoluble **C** (Schéma 4.11). [SDS] = 2,4 g L^{-1a}

Exp.	Variable	Temps (h)	Conv. ^b (%)	D _z ^c (nm)	Poly ^c	N _p (10 ¹⁷ L ⁻¹)
FL281	Complet	3,5	100	92	0,08	4,06
FL285	Sans colorant	5,5	80	117	0,10	2,00
FL284	Sans NHC-borane	1,75	100	71	0,10	9,3
FL287	Disulfure seul	1,5	100	114	0,03	2,2

^a MMA : 25 g, 1 mmol L⁻¹ de NHC-borane par rapport à la phase aqueuse, ratio molaire NHC-borane **107**/Disulfure **135**/Colorant **130** : 1/0,5/0,01, Na₂CO₃/**135** 2/1, irradiation : LEDs 5050

^b Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

^c Diamètre moyen des particules (D_z) et indice de polydispersité (Poly) déterminés par diffusion dynamique de la lumière.

Le système amorceur hydrosoluble **C** complet permet une conversion totale du monomère en 3,5 h (FL281). En absence de colorant (FL285), une conversion de 80% est atteinte après 5 h d'irradiation. Cette conversion élevée du monomère est possible grâce au fond UV de notre dispositif d'éclairage (Figure 4.7). Cette faible quantité d'UV est toutefois suffisante pour cliver la liaison disulfure de **136** et générer un radical thiyle. Le radical thiyle peut ensuite arracher un atome d'hydrogène au NHC-borane **107** qui peut alors amorcer la réaction de polymérisation. Toutefois, l'absence de colorant ne permet pas de profiter de la totalité de l'irradiation ce qui ralentit la réaction. Le test en absence de NHC-borane conduit à une conversion totale et rapide du monomère (FL284). Il est possible que l'activation du disulfure **136** se fasse par les longueurs d'ondes UV mais aussi et surtout par la voie visible en interaction avec le colorant. Enfin, le résultat le plus surprenant reste le test comprenant uniquement le disulfure **136** dans la phase aqueuse (FL287). Cette expérience permet ici aussi d'obtenir une conversion totale et même plus rapide que dans le cas du système complet. Ce résultat contradictoire avec les observations précédentes reste pour le moment inexpliqué.

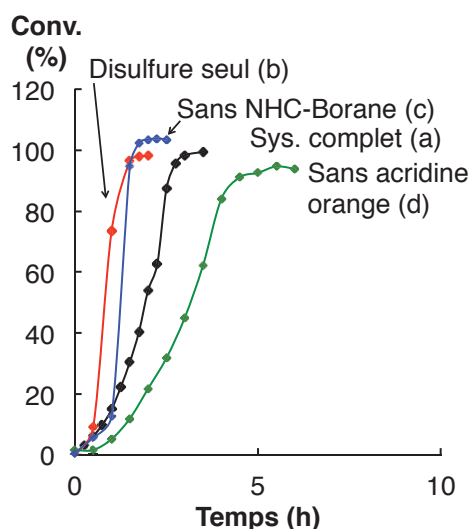


Figure 4.16 : Suivis de la conversion du MMA avec comme amorceur(s): (a) système **C** complet, (b) disulfure **135**, (c) acridine orange et disulfure **135** et (d) disulfure **135** et NHC-borane **107**

Comme dans le cas du styrène, l'équipe de Lalevée a tenté de déterminer en photolyse par laser éclair les différentes constantes pour notre système amorceur **C** dans l'eau (Schéma 4.16). La constante de vitesse d'addition du radical thiyle issu de la décomposition de **136** sur la double liaison du MMA est inférieure à $1.10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

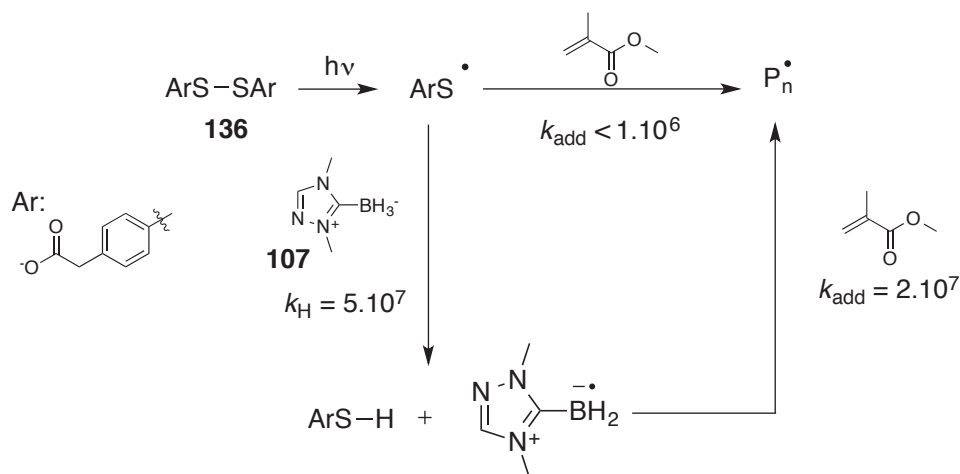


Schéma 4.16 : Mécanisme d'amorçage de la réaction de polymérisation du MMA assistée par le NHC-borane **107**. Valeurs des constantes de vitesse en $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Pour la réaction d'arrachement de l'atome d'hydrogène du NHC-borane **107** par le radical issu de la décomposition du disulfure **136**, la constante k_H est de $5.10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dans le cas de l'addition du radical issu du NHC-borane sur le MMA on obtient une valeur de $2.10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. La mesure des différentes constantes d'addition ne nous permet pas ici d'expliquer les résultats

observés. Les résultats expérimentaux montrent une meilleure activité pour l'amorçage par le radical thiyle malgré une constante d'addition inférieure à celle de l'addition du boryle.

Pour la suite de notre étude et afin de conserver une cohérence entre les systèmes étudiés nous avons préféré utiliser le système hydrosoluble **C** complet.

4.4.2.2. Effet de la concentration en tensioactif

Comme dans le cas du styrène nous avons étudié l'effet que peut avoir la concentration en tensioactif sur le système. Pour ce faire nous avons réalisé plusieurs polymérisations avec différentes concentrations de SDS comprises entre 0,6 et 5 g L⁻¹. Les conditions et résultats expérimentaux de ces polymérisations réalisées avec le système hydrosoluble **C** sont regroupés dans le Tableau 4.11

Tableau 4.11 : Conditions et résultats expérimentaux des polymérisations en émulsion du MMA avec des concentrations de SDS comprises entre 0,6 g L⁻¹ et 5 g L⁻¹ amorcées par le système **C**^a.

Exp.	[SDS] ^b (g .L ⁻¹)	Temps (h)	Conv. ^c (%)	D _z ^d (nm)	Poly ^d	N _p 10 ¹⁷ (L ⁻¹) ^d	D _n ^e (nm)	D _w /D _n ^e	N _p 10 ¹⁷ (L ⁻¹) ^e
FL267	0,6	7,5	89	154	0,05	0,8	128	1,17	1,4
FL258	1,2	5,0	100	110	0,06	2,6	66	1,45	12,0
FL256	2,4	4,0	100	90	0,09	4,9	54	1,37	20,5
FL257	3,6	2,5	100	72	0,10	9,0	34	1,50	86,7
FL248	5,0	2,25	100	60	0,08	15,9	35	1,37	78,0

^a MMA : 25 g, Ratio molaires NHC-borane **107**/Disulfure **135**/Colorant **130** : 1/0,5/0,01; NHC-borane 1 mol L⁻¹ par rapport à la phase aqueuse, Na₂CO₃/**135** 2/1, irradiation : LEDs 5050

^b Concentration massique calculée à partir du volume d'eau

^c Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie

^d Diamètre moyen des particules (D_z), indice de polydispersité (Poly) et nombre de particules déterminés par diffusion dynamique de la lumière

^e Diamètre moyen des particules (D_n), D_w/D_n et nombre de particules déterminés à partir des clichés de MET

Pour la plus faible concentration de SDS (FL267, 0,6 g L⁻¹) une conversion maximale de 89 % est atteinte après 7,5 h de réaction. Au delà de cette concentration, correspondant au quart de la CMC du SDS, la conversion du MMA est toujours totale (Tableau 4.11). Le temps de réaction nécessaire pour atteindre la conversion maximale du monomère décroît avec l'augmentation de la concentration initiale en SDS. Il n'est plus que de 2,25 h pour une concentration de 5 g L⁻¹ de SDS (FL248). Le diamètre moyen déterminé par DDL est aussi affecté par la quantité initiale de SDS : il diminue de 154 à 60 nm à mesure que cette concentration augmente. Cette diminution du diamètre des particules implique une augmentation de leur nombre, ce qui explique l'augmentation de la vitesse de réaction quand

on utilise une plus grande quantité de SDS. Ces différentes vitesses de réactions s'observent sur le suivi de la conversion du monomère en fonction du temps (Figure 4.17).

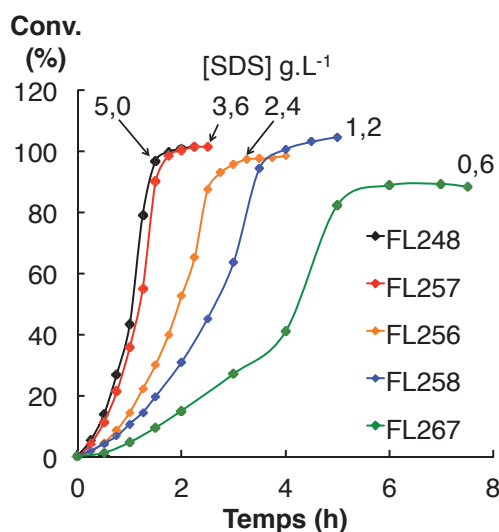


Figure 4.17 : Effet de la concentration en SDS (comprise entre 0,63 et 5,0 g L⁻¹) sur l'évolution de la conversion en fonction du temps lors de la polymérisation en émulsion du MMA amorcée par le système hydrosoluble **C** activé par les LEDs 5050 (Tableau 4.9)

En comparaison avec le styrène, dans les mêmes conditions, la polymérisation du MMA est deux fois plus rapide. Il faut 5,5 h pour convertir la totalité des 25 g de styrène quand la concentration de SDS dans la phase aqueuse vaut 4,8 g L⁻¹ (FL312) contre 2,25 h dans le cas du MMA avec 5 g L⁻¹ (FL248, Tableau 4.11) Dans les cas où la concentration en SDS est supérieure (FL248 et 257) le profil des courbes de suivi de la polymérisation est proche indiquant une vitesse de réaction similaire dans les deux cas. A mesure que diminue la concentration initiale de SDS, le temps de réaction nécessaire pour atteindre la conversion maximale (pas forcément totale, comme pour la concentration la plus faible, FL267) augmente. On peut également observer un effet de gel qui se manifeste par une brusque augmentation de la vitesse de polymérisation et cet effet semble d'autant plus marqué pour les plus faibles concentrations en SDS.

Comme évoqué dans le cas du styrène, la formation des particules suit un mécanisme de nucléation homogène lorsque la concentration de tensioactif est inférieure à la CMC (FL258 et FL267). Ce type de mécanisme est même plus favorable dans le cas du MMA en raison de sa solubilité dans l'eau (15 g L⁻¹ à 20 °C),^[20] qui favorise ce type de nucléation. Pour des concentrations en SDS supérieures à la CMC (FL248 et FL257), la nucléation micellaire est en principe favorisée, conduisant à la formation d'un nombre de particules plus important. Ceci est illustré sur le tracé, en échelle logarithmique, du nombre de particules en fonction de la concentration de SDS (Figure 4.18) qui montre effectivement que le nombre de particules

augmente avec la concentration de SDS, ainsi qu'un changement de pente à l'approche de la CMC du tensioactif. Ce changement de pente est vraisemblablement dû au mécanisme de nucléation micellaire qui devient prépondérant devant celui de la nucléation homogène.

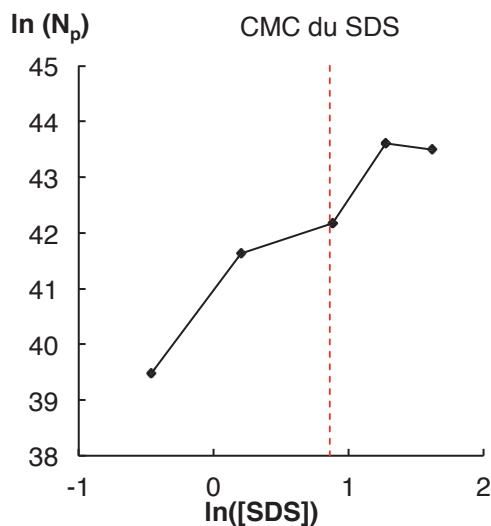


Figure 4.18 : Evolution du logarithme du nombre de particules de PMMA en fonction de la concentration en SDS pour les polymérisations conduites avec le système amorceur **C** activé par les LEDs 5050

Contrairement au cas du styrène, l'analyse des latex de PMMA par cryo-MET (Figure 4.19 et Figure 4.20) nous montre des distributions de tailles de particules larges dans tous les cas.

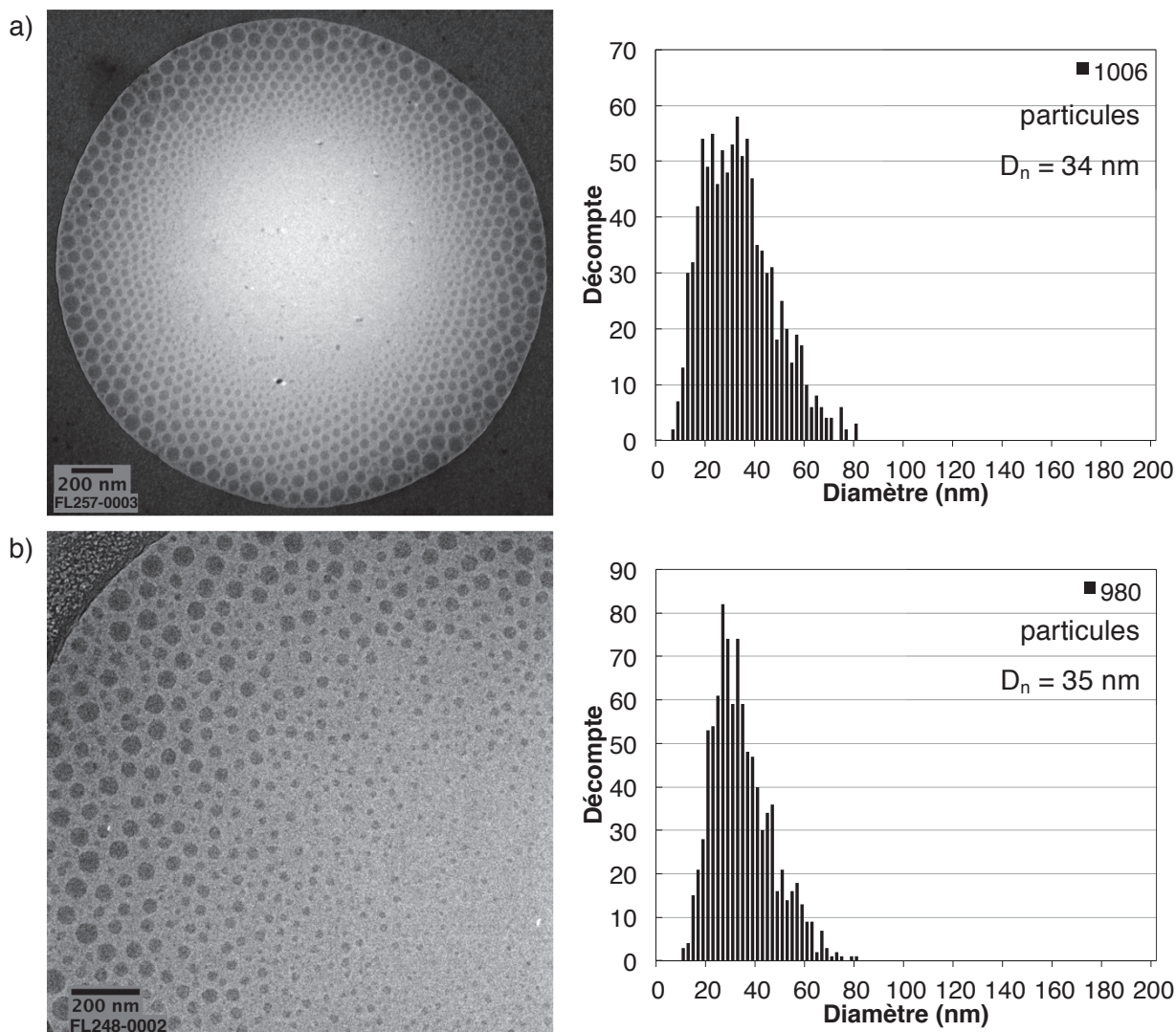


Figure 4.19 : Clichés cryo-MET des latex de PMMA obtenus avec une concentration de tensioactif supérieure à la CMC, a) $3,6 \text{ g L}^{-1}$ (FL257) b) 5 g L^{-1} (FL248)

Lorsque la concentration de SDS est supérieure à la CMC, les diamètres moyens calculés à partir des clichés de cryo-MET sont de l'ordre de 35 nm. La distribution de particules est plus large pour la concentration la plus proche de la CMC, c'est à dire pour $3,6 \text{ g L}^{-1}$ de SDS. Pour mémoire, les distributions de tailles observées pour les latex de PS préparés avec des quantités similaires de SDS étaient également larges (Figure 4.14) L'étude du système amorceur **C** (paragraphe 4.4.2.1) nous a montré la possibilité d'amorcer la polymérisation du MMA avec le radical boryle issu de **107** mais aussi avec les radicaux thiyles issus de **136**. Les vitesses d'additions diffèrent d'un facteur 10, il se peut que les deux types de radicaux soient en compétition pour l'amorçage de la polymérisation en raison de vitesses d'addition différentes.

Lorsque la concentration de SDS est inférieure ou égale à la CMC du SDS (Figure 4.20) les distributions de tailles restent larges. Ce résultat, différent de celui observé dans le cas de la

polymérisation du styrène, peut s'expliquer par la différence de solubilité de ces deux monomères. Le MMA étant plus soluble que le styrène, les particules mettent plus de temps à se former allongeant la phase de nucléation qui se chevauche alors sur la phase de croissance des premières particules formées.

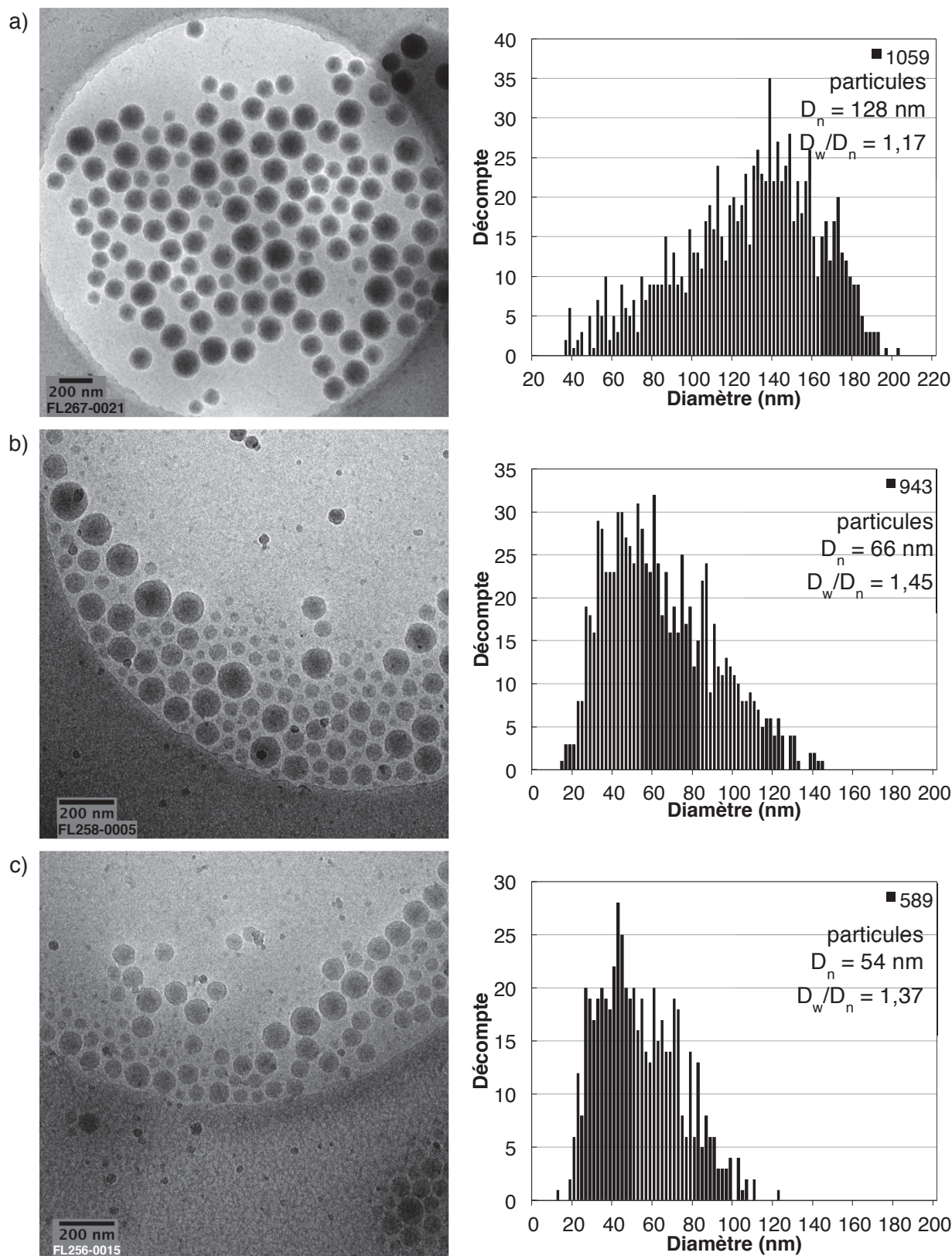


Figure 4.20 : Clichés cryo-MET des latex de MMA à des concentrations de SDS inférieures ou égale à la CMC du SDS : a) $0,6 \text{ g L}^{-1}$ (FL267), b) $1,2 \text{ g L}^{-1}$ (FL258) et c) $2,4 \text{ g L}^{-1}$ (CMC, FL256)

L'augmentation du nombre de particules avec la concentration en tensioactif explique la cinétique plus rapide quand on augmente la concentration en SDS. Un grand nombre de particules augmente le nombre de lieux de réaction possibles et favorise donc la consommation du monomère. En raison des grandes dispersités de tailles de particules des échantillons, les nombres et les diamètres de particules sont comme dans l'étude du styrène différents selon la technique employée. La DDL fournie des nombres supérieurs à ceux obtenus par observation microscopique

4.4.2.3. Effet de la quantité de MMA

Après avoir étudié l'effet de la concentration en SDS sur les caractéristiques finales du latex, nous avons étudié l'effet de la quantité initiale de monomère. Au vu des résultats précédents, la concentration en SDS a été fixée à 5 g L⁻¹.

Tableau 4.12 : Conditions et résultats expérimentaux de la polymérisation en émulsion du MMA, introduit dans des quantités initiales croissantes, en présence de 5 g L⁻¹ de SDS avec le système amorceur **C**^a associé à des LEDs 5050.

Exp.	MMA ^b (%)	Temps (h)	Conv. ^c (%)	D _z ^d (nm)	Poly ^d	N _p (10 ¹⁷ L ⁻¹)	D _n ^e (nm)	D _w /D _n ^e
FL248	20	2,25	100	60	0,08	15,9	35	1,37
FL268	26	2,25	100	74	0,12	11,1	30	1,62
FL269	31	3,0	100	86	0,11	8,3	59	1,49

^a 1 mmol L⁻¹ de NHC-borane **107** par rapport au volume de phase aqueuse. Ratio molaire NHC-borane **107**/Disulfure **135**/Colorant **130** : 1/0,5/0,01, Na₂CO₃/**135** 2/1, irradiation : LEDs 5050

^b Fraction massique de MMA;

^c Conversion globale massique en monomère déterminée par gravimétrie ;

^d Diamètre moyen des particules (D_z) et indice de polydispersité (Poly) déterminés par diffusion dynamique de la lumière ;

^e Diamètre moyen des particules (D_n) et indice de polydispersité (D_w/D_n) déterminés par Cryo-MET

Le suivi de l'évolution de la conversion du monomère au cours du temps montre une conversion totale du monomère (Figure 4.21a) quelle que soit sa quantité initiale. Comme observé dans le cas du styrène, plus cette quantité est élevée, plus la polymérisation est lente. Pour 15 g de MMA la conversion totale est atteinte après une heure de polymérisation soit un taux de solide final de 13 %. Cette conversion totale est envisageable au moins jusqu'à 30% de taux de solide (FL269, 45 g de MMA) en seulement deux heures sans déstabilisation du latex.

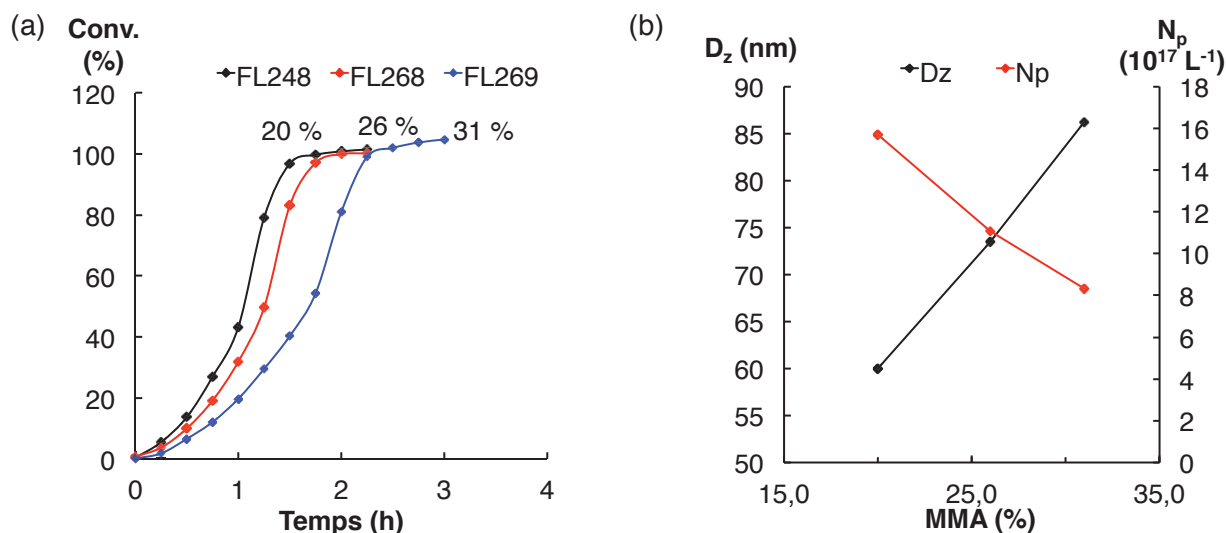


Figure 4.21 : a) Evolution de la conversion du MMA à 20, 26, 31 % de fraction massique en présence de 5 g L^{-1} de SDS dans 100 g d'eau avec le système amorceur **C** activé avec les LEDs 5050; (b) Diamètre et nombre de particules en fonction de la fraction massique (Tableau 4.12)

On observe une augmentation de la taille des particules avec l'augmentation de la quantité initiale de monomère et un nombre de particule décroissant (Figure 4.21). Comme expliqué plus haut dans le cadre de l'étude similaire menée avec le styrène, la quantité de tensioactif étant constante, la surface totale des particules pouvant être stabilisée par le tensioactif doit être elle aussi constante. Ainsi pour une quantité de tensioactif donnée, si le diamètre des particules augmente leur nombre doit décroître. Les diamètres moyens (D_n) déterminés à partir des clichés de microscopie sont très inférieurs à ceux obtenus par DDL. Les clichés mettent en évidence un grand nombre de petites particules certainement masquées en DDL par les plus grosses.

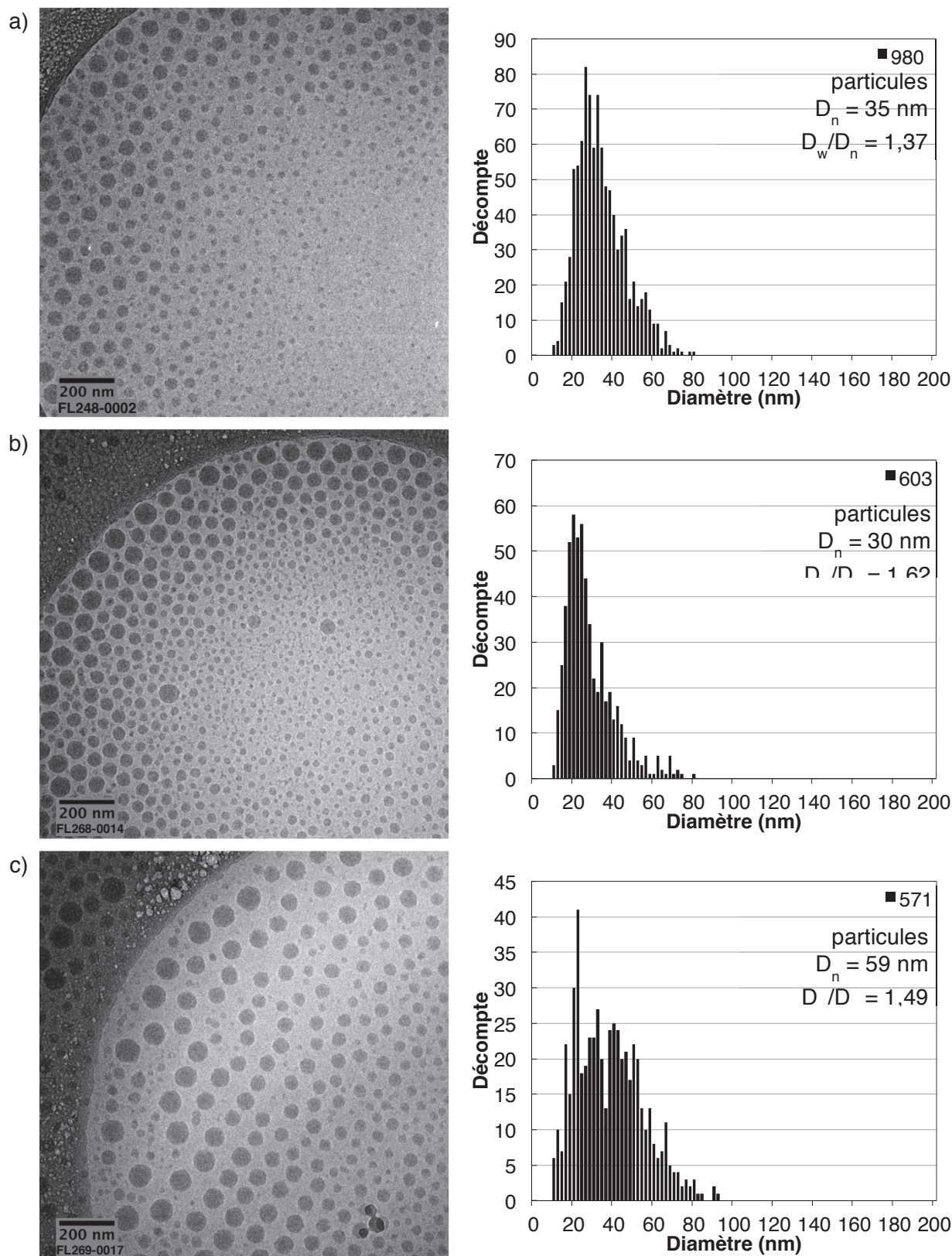


Figure 4.22 : Clichés de Cryo-MET des latex de pMMA pour différentes quantités initiales de MMA (a) 20 % b) 26 % c) 31 % massique) avec le système photoamorceur **C** et les LEDs 5050 en présence de 5 g L^{-1} de SDS dans la phase aqueuse (Tableau 4.12)

4.5. Conclusions

Ce chapitre décrit la photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible de deux monomères, le MMA et le styrène. L'amorçage des polymérisations est rendu possible par l'irradiation avec des longueurs d'ondes visibles de systèmes photosensibles ternaires composés d'un colorant, d'un disulfure et d'un NHC-borane.

Le principe d'un système photoamorceur ternaire avait déjà été étudié par les équipes de Lacôte et Lalevée pour la photopolymérisation en masse d'acrylates. Sur la base de ces travaux, nous avons tout d'abord développé un système entièrement hydrosoluble pour satisfaire les conditions opérationnelles propres à la polymérisation en émulsion. Pour cela deux nouveaux disulfures hydrosolubles ont été synthétisés et étudiés. Le disulfure **134** fonctionnalisé PEG, bien que faiblement hydrosoluble, nous a permis dans un premier temps de confirmer la possibilité de polymériser en partie le MMA en émulsion avec une irradiation visible à faible concentration de tensioactif (le SDS, 1,6 g L⁻¹). La synthèse, simplifiée, du disulfure **135** fonctionnalisé par des groupements acides carboxyliques déprotonables en milieu aqueux en présence d'une base (Na₂CO₃) nous a permis d'optimiser les conditions réactionnelles. Le travail d'optimisation du dispositif d'éclairage nous a permis d'observer différents résultats. Le dispositif initial de faible puissance met en évidence l'efficacité et la robustesse du système amorceur. Une faible intensité lumineuse permet d'amorcer la polymérisation mais n'est pas suffisante pour obtenir une reproductibilité expérimentale. Ce manque de reproductibilité est attribué à un flux radicalaire trop faible. La formation des radicaux étant liée à l'intensité de l'irradiation nous avons donc envisagé de multiplier les sources lumineuses avec des guirlandes de LED. Une première série d'expériences avec la guirlande IKEA permet d'améliorer les premiers résultats obtenus mais sont peu reproductibles. Une augmentation de la puissance d'irradiation avec une nouvelle guirlande de LED 5050 permet de remédier au problème de reproductibilité. Le faible fond UV de cette guirlande facilite la formation des radicaux thiyles en clivant directement la liaison disulfure du composé **136**. L'ajout du colorant au milieu permet l'exploitation des longueurs d'onde visibles et augmente la vitesse de conversion du monomère.

Le système amorceur **C** utilisé avec les conditions d'irradiation optimisées pour la polymérisation du MMA ou du styrène conduit à la formation de latex de PMMA ou de PS stables pour une large variété de conditions opératoires. Ainsi, nous avons montré que ces latex pouvaient être obtenus à des concentrations en SDS inférieures ou supérieures à la CMC et avec des taux de solides pouvant atteindre au moins 30 %. Le temps de polymérisation du styrène est supérieur à celui du MMA, certainement à cause de sa plus

faible solubilité dans l'eau et d'une addition plus lente du radical boryle sur la double liaison ($k_{\text{add}} = 5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ contre $2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Les mécanismes d'amorçage par le système **C** en milieu dispersé semblent plus complexes que pour un système homogène tel que précédemment décrit. L'étude du système **C** en photolyse par laser éclair en temps réel a permis de déterminer les constantes d'addition des différents radicaux sur les monomères étudiés. Ces valeurs ne sont cependant pas forcément en accord avec les résultats expérimentaux observés. En effet, dans le cas du MMA la polymérisation est plus rapide avec le disulfure seul qu'avec le système amorceur complet. La synergie observée dans le cas des polymérisations en masse de Lacôte, Lalevée et coll. n'est pas retrouvée ici sans que l'on sache encore pourquoi.

La concentration du tensioactif influe sur la vitesse de conversion du monomère, une augmentation de la quantité de SDS se traduisant par une conversion plus rapide. Les mécanismes de nucléation des particules selon la quantité de SDS engagé sont par contre plus complexes que ceux pouvant être décrits lorsqu'un amorceur radicalaire est utilisé. En effet, pour une concentration de SDS inférieure à la CMC, une nucléation homogène primera. Ceci est particulièrement observé dans le cas du styrène où l'on obtient une distribution de la taille des particules très étroite. Dans le cas du MMA, cette distribution est plus large, peut-être car il est plus soluble ce qui étendrait la période de nucléation des particules qui se chevaucherait avec la phase de croissance. Par contre, quand nous utilisons une concentration supérieure à la CMC les distributions de taille de particules sont plus larges. En effet, le nombre de particules semble augmenter au cours de la polymérisation, et là où un mécanisme principalement micellaire serait attendu, on observe de grandes dispersités de tailles de particules pour le styrène et pour le MMA. Plusieurs hypothèses sont à envisager, telles qu'un double mécanisme de nucléation micellaire et homogène ou encore un amorçage long impliquant un chevauchement de la période de nucléation sur la phase de croissance des particules.

4.6. Références bibliographiques

- [1] F. Jasinski, E. Lobry, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, A. Criqui, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1669–1676.
- [2] A. Chemtob, B. Kunstler, C. Croutxé-Barghorn, S. Fouchard, *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 579–587.
- [3] P. A. Hoijemberg, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2417–2422.
- [4] V. Daniloska, R. Tomovska, J. M. Asua, *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 136–141.
- [5] R. Tomovska, J. C. de la Cal, J. M. Asua, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 7313–7320.
- [6] S. Telitel, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, T. Tschamber, N. Blanchard, J. P. Fouassier, M. Lelli, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2013**, *46*, 43–48.
- [7] X. Pan, E. Lacôte, J. Lalevée, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5669–5674.
- [8] K. Krüger, K. Tauer, Y. Yagci, N. Moszner, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9539–9549.
- [9] P. L. Kuo, N. J. Turro, C. M. Tseng, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1216–1221.
- [10] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3002–3005.
- [11] W. E. Fristad, J. R. Peterson, *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 1–5.
- [12] F. Schulz, T. Vossmeier, N. G. Bastús, H. Weller, *Langmuir* **2013**, *29*, 9897–9908.
- [13] O. Ito, *Res. Chem. Intermed.* **1995**, *21*, 69–93.
- [14] J. Lalevée, S. Telitel, M. A. Tehfe, J. P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5958–5961.
- [15] O. Ito, M. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1701–1703.
- [16] F. Dénès, M. Pichowicz, G. Povie, P. Renaud, *Chem. Rev.* **2014**, DOI 10.1021/cr400441m.
- [17] O. Ito, M. Matsuda, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1002–1005.
- [18] G. Litwinienko, A. L. J. Beckwith, K. U. Ingold, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2157–2163.
- [19] O. Ito, M. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5732–5735.
- [20] S. H. Che Man, N. Y. Mohd Yusof, M. R. Whittaker, S. C. Thickett, P. B. Zetterlund, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51*, 5153–5162.

Conclusions

L'ensemble des travaux menés au cours cette thèse visait à étendre les possibilités d'application des composés de type NHC-boranes pour la synthèse de matériaux polymères. Ces dérivés stables du bore possèdent une réactivité qui leur est propre, différente de celle des boranes. Un large domaine d'application leur était déjà connu et nous avons pu exploiter ces composés pour la formation de latex de PMMA ou de PS mais aussi étendre leur utilisation à la formation de NP-M.

Utile à la réduction des aldéhydes ou des imines, le caractère hydrure des NHC-boranes, s'avère aussi être efficace dans la synthèse de nanoparticules métalliques d'or ou d'argent, soit directement, soit *via* l'oxydation de radicaux boryles photogénérés. La réduction des cations peut se faire dans différentes conditions tel qu'en milieu biphasique eau/toluène ou dans un milieu organique tel que des acrylates. Les NHC-boranes soufrés développés précédemment peuvent amorcer la photopolymérisation des acrylates et la formation de NP-M sous irradiation UV. Il est donc possible de concevoir une double utilisation efficace de ces composés et d'obtenir des matériaux polymères contenant des nanoparticules directement à partir d'un réactif unique sans transfert du mélange réactionnel. Les matériaux obtenus présentent des nanoparticules de diamètres moyens inférieurs à 10 nm dont la taille pourra être influée par le taux de réticulation de la matrice polymère. La réticulation, est facilement modifiable en utilisant différents mélanges de monomères et influe aussi sur les propriétés des matériaux. Il est ainsi possible d'obtenir des solides ou des liquides plus ou moins visqueux en contrôlant la quantité initiale de réticulant (TMPTA).

Cette possibilité d'amorcer des polymérisations par des radicaux NHC-boryles, photogénérés, nous a conduit à les utiliser comme amorceurs dans des conditions de polymérisation en émulsion. Pour être totalement applicable à des conditions de polymérisation en émulsion avec de faibles concentrations en tensioactif, il aura été nécessaire d'adapter et de développer un système amorceur complètement hydrosoluble. Ce système amorceur, composé d'un colorant, d'un disulfure et d'un NHC-borane, permet la formation de latex de PS ou de PMMA sous irradiation visible avec des concentrations de SDS inférieures, égales ou supérieures à la CMC. Les latex obtenus sont stables, exempts de coagulat avec des taux de solides allant jusqu'à 30 %. La concentration du tensioactif influe directement sur la taille des particules de polymère formées lors de la réaction. Les analyses par DDL et MET montrent de large gamme de tailles de particules allant de 70 à plus de 300 nm de diamètre. Dans le cas du PS des distributions de tailles étroites sont obtenues en utilisant une concentration de SDS inférieure à la CMC, au dessus de la CMC une polydispersité des tailles de particules apparaît. Potentiellement due à une phase de

nucléation qui se superpose à la phase de croissance. Dans le cas des latex de PMMA, cette monodispersité, pour une concentration de SDS inférieure à la CMC, n'est pas observée les distributions sont toujours polydisperses quelque soit la concentration de SDS employée. Les masses molaires des polymères obtenus sont indépendantes des conditions étudiées pour le PS et PMMA et sont de l'ordre de 10^5 g mol^{-1} .

Nous avons donc montré que les NHC-boranes peuvent être des alternatives pour la synthèse de nanoparticules voire des solutions à des problématiques telles que la photopolymérisation en émulsion sous irradiation visible.

Chapitre 5 : Matériels & Méthodes

5.1. Techniques de caractérisations	181
5.1.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	181
5.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	181
5.1.3. Spectroscopie UV-Vis.....	182
5.1.4. Dosage acido-basique	182
5.1.5. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)	183
5.1.6. Gravimétrie	184
5.2. Synthèses des réactifs et modes opératoires	185
5.2.1. Synthèses des NHC-boranes	185
5.2.2. Synthèses de produits et modes opératoires du chapitre 3 :.....	187
5.2.3. Synthèses et modes opératoires du chapitre 4	189
5.3. Références bibliographiques :	194

5.1. Techniques de caractérisations

5.1.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) a été utilisée pour caractériser les produits après leur synthèse.

Les spectres ^1H (300 MHz), ^{13}C (75 MHz) et ^{11}B (96 MHz) ont été enregistrés sur un spectromètre Brücker Advance 300 à 298 K dans le solvant deutéré approprié, CDCl_3 ou DMSO-d_6 . Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm) et le tétraméthylsilane ($\delta = 0$ ppm) est utilisé comme référence externe.

Les spectres sont traités avec le logiciel TopSpin 3.0 et sont calibrés avec le signal du solvant résiduel selon les valeurs trouvées dans l'article de Fulmer *et al.*^[1]

5.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations microscopiques ont été réalisées au Centre Technologique de Microscopie (CT μ) de l'Université de Lyon

5.1.2.1. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM)

Les NP-M observées par HRTEM contenues dans les colloïdes sont dilués dans le THF ou l'éthanol avant dépôt sur une grille de cuivre 400 mesh recouverte d'un film polymère UC-A à trous puis séchées à l'air libre avant observation.

Dans le cas des NP-M contenues dans les matrices acrylates des coupes ont été réalisées sur un ultramicrotome Leica UC7, à température ambiante pour les solides et basse température pour les gels, puis déposées sur une grille de cuivre 400 mesh recouverte d'un film polymère UC-A à trou.

L'acquisition des images HRTEM est réalisée avec un microscope JEOL 2100 F sous une tension d'accélération des électrons de 120 à 200 kV équipé d'une caméra Gatan Ultrascan 1000 (2048 x 2048 pixels)

5.1.2.2. Microscopie électronique en transmission à température ambiante (MET)

Les latex de polystyrène observés par MET sont dilués dans l'eau déionisée jusqu'à atteindre une concentration comprise entre 1 et 2 %_{mass} puis déposés sur une grille de cuivre recouverte d'un film carbone puis séchées à l'air libre. L'acquisition des images MET est réalisée avec un microscope Phillips CM 120 sous une tension d'accélération de 80 à 120 kV équipé d'une caméra GATAN Orius200 (2048 x 2048 pixels).

5.1.2.3. Microscopie électronique en transmission cryogénique (Cryo-MET)

Les latex de PMMA observés par Cryo-MET sont dilués dans l'eau déionisée jusqu'à atteindre une concentration comprise entre 1 et 3 %_{mass} après dépôt sur une grille en cuivre recouvert d'un film carbone à trous est tremper dans l'éthane liquide pour emprisonner les particules dans une pellicule de glace. La grille est montée sur un porte échantillon cryo GATAN 626 pour l'insertion dans le Phillips CM 120. Les observations sont faites à 120 kV.

5.1.2.4. Traitement des prises de vues

Les images sont ensuite analysées à l'aide du logiciel ImageJ.^[2]

5.1.3. Spectroscopie UV-Vis

Les mesures d'absorption UV-Visibles sont réalisées dans des cuves en quartz de 1 cm de chemin optique sur un Perkin-Elmer Lambda 1050.

5.1.4. Dosage acido-basique

Un dosage acido-basique à été réalisé pour déterminer le pKa du disulfure **135** contenu dans le système amorceur **C** du chapitre 4. Le disulfure **135** est préalablement déprotoné dans une solution aqueuse de NaOH pH = 10,6 puis elle est dosée à la burette par ajout d'une solution de HCl à 0,5 mM. Le pH est mesuré après chaque ajout de solution titrante à l'aide d'un Mettler Toledo FiveEasy 20.

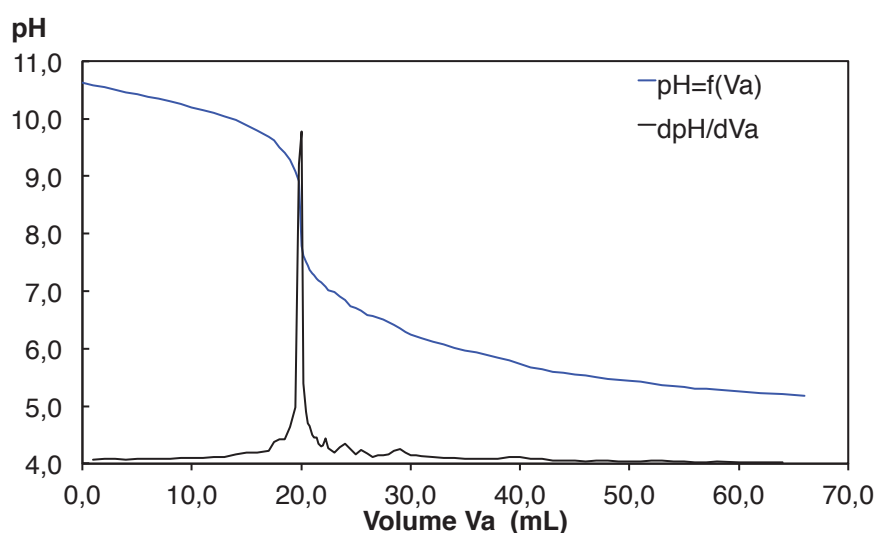


Figure 5.1 : Dosage acido-basique d'une solution basique de la forme déprotonnée du disulfure **135** par une solution de HCl à 0,5 mmol L⁻¹

Le pKa est déterminé à partir du pH à la demi-équivalence selon la formule $pK_a = 14 - \frac{1}{2} pH$. Le pH à la demi-équivalence vaut 10,2 ce qui permet de déterminer un pKa de 3,8 pour le disulfure **135**.

5.1.5. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)

La diffusion dynamique de la lumière (DDL) est une technique de mesure du rayon hydrodynamique de particules nanométriques en solution. Les mesures ont été réalisées sur un Zetasizer NanoZS3600 piloté par le logiciel DTS.

Pour éviter les phénomènes de diffusion multiple, l'échantillon est dilué dans une cuve en PS avec de l'eau ultra pure puis placé dans l'appareil. Les particules sont soumises à un rayonnement laser (He-Ne 5 mW, $\lambda = 633$ nm). La variation de l'intensité de la lumière diffusée par les particules dans le temps est mesurée par un détecteur placé à 173° du faisceau incident. Ces variations d'intensité sont dues au mouvement d'oscillation des particules autour d'une position d'équilibre à cause du mouvement brownien auxquelles elles sont soumises. La vitesse de ce mouvement est caractérisée par le coefficient de diffusion D. Il est possible de remonter au rayon hydrodynamique R_H des particules à partir de ce coefficient D et au moyen de l'équation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

Avec	R_h	Le rayon hydrodynamique de la particule (m)
	k_B	La constante de Boltzmann (J.K ⁻¹)
	T	La température (K)
	η	La viscosité du milieu (Pa.s)
	D	Le coefficient de diffusion (m ² s ⁻¹)

L'emploi de cette technique pour le calcul de R_H suppose des particules sphériques. Le coefficient D ne dépend uniquement de la particule, il dépend aussi de la force ionique du milieu et de la surface de la particule. Les valeurs

5.1.6. Gravimétrie

La méthode de gravimétrie donne accès à la conversion globale massique d'une réaction de polymérisation. Elle a été utilisée pour effectuer le suivi de la conversion des polymérisations du MMA et du Styrène réalisées en émulsions.

Son principe repose sur la volatilité de l'eau et du monomère engagé contrairement au polymère, solide, obtenu. Ceci permet de séparer puis quantifier les constituants principaux du milieu réactionnel par simple pesée (la masse des réactifs et adjuvants étant constante est prise en compte et ôtée).

Le prélèvement du milieu réactionnel est pesé précisément ($m_{\text{prélèvement}}$) dans une coupelle en aluminium. Les volatils sont d'abord pré-évaporés sous hotte à température ambiante puis le solide est séché jusqu'à masse constante à l'étuve à 90°C. La pesée de la masse de l'extrait sec obtenu (m_{sec}) permet de remonter à la conversion selon l'équation :

$$\text{conversion} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = \frac{m_{\text{polymère}}}{m_0} = \frac{\frac{m_{\text{sec}}}{m_{\text{prélèvement}}} - \tau_{\text{NV}}}{\tau_{\text{solide}}}$$

Avec	m_0	La masse initiale de monomère (g)
	m_t	La masse de monomère ayant réagi à l'instant t (g)
	m_{sec}	La masse du prélèvement séché (g)
	$m_{\text{prélèvement}}$	La masse du prélèvement (g)
	τ_{NV}	Le taux de composés non-volatils hors polymères – système amorceur et tensio-actif
	τ_{solide}	Le taux de polymère théorique à 100% de conversion (masse initiale de monomère / masse totale initiale du milieu réactionnel)

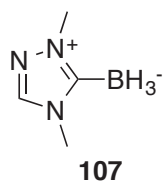
5.2. Synthèses des réactifs et modes opératoires

5.2.1. Généralités

Les réactions sont réalisées sous atmosphère inerte d'argon avec de la verrerie séchée à l'étuve avant utilisation. Les séparations sont effectuées sur gel de silice (230-400 mesh). Le suivi est effectué par chromatographie en couche mince sur des plaques de silice Merck (60 F₂₅₄ feuilles d'aluminium) révélées par ultraviolet et vaporisation d'une solution acide (H₂SO₄ 2,5%) de vanilline (15 %) dans l'éthanol puis chauffée. Les produits chimiques *reagent grade* sont obtenus auprès de différents fournisseurs commerciaux (Aldrich et Alfa-Aesar) et sont utilisés tels quels sans purification supplémentaire. L'eau est purifiée avec un ELGA Labwater Classic, les impuretés sont retirées par ultrafiltration et irradiation UV.

5.2.2. Synthèses des NHC-boranes

2,4-diméthyl-1,2,4-triazol-3-ylidène borane^[3]



Une solution de KHMDS (21,0 g, 100 mmol) dans le THF (200 mL) est lentement ajoutée (pendant 1 h) sous argon avec une canule à une suspension de 1,4-diméthyl-1H-1,2,4-

triazol-4-ium (22,5 g, 100 mmol) dans le THF (100 mL) et le dichlorométhane (50 mL) à -78°C. Le mélange réactionnel est agité -78 °C pendant 1 h. $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ en solution dans le THF (10 mL, 100 mmol) est ajouté à -78°C. Après addition, le bain froid est retiré et le mélange réactionnel agité pendant 1 h les solvants sont ensuite retirés sous pression réduite. Le solide obtenu est lavé avec du pentane (3x50mL) puis dissout dans l'acétate d'éthyle (20mL). Le solvant est retiré sous pression réduite pour donner une huile jaune qui est chromatographiée sur silice avec DCM:MeOH (99:1) pour donner une poudre blanche, 4,44 g, 40% de rendement.

^1H RMN (300MHz, CDCl_3): 7,87 (s, 1H), 3,96 (s, 1H), 3,76 ppm (s, 1H), 1,02 (q, 3H).

^{11}B RMN (96,3 MHz, CDCl_3): -37,9 (q).

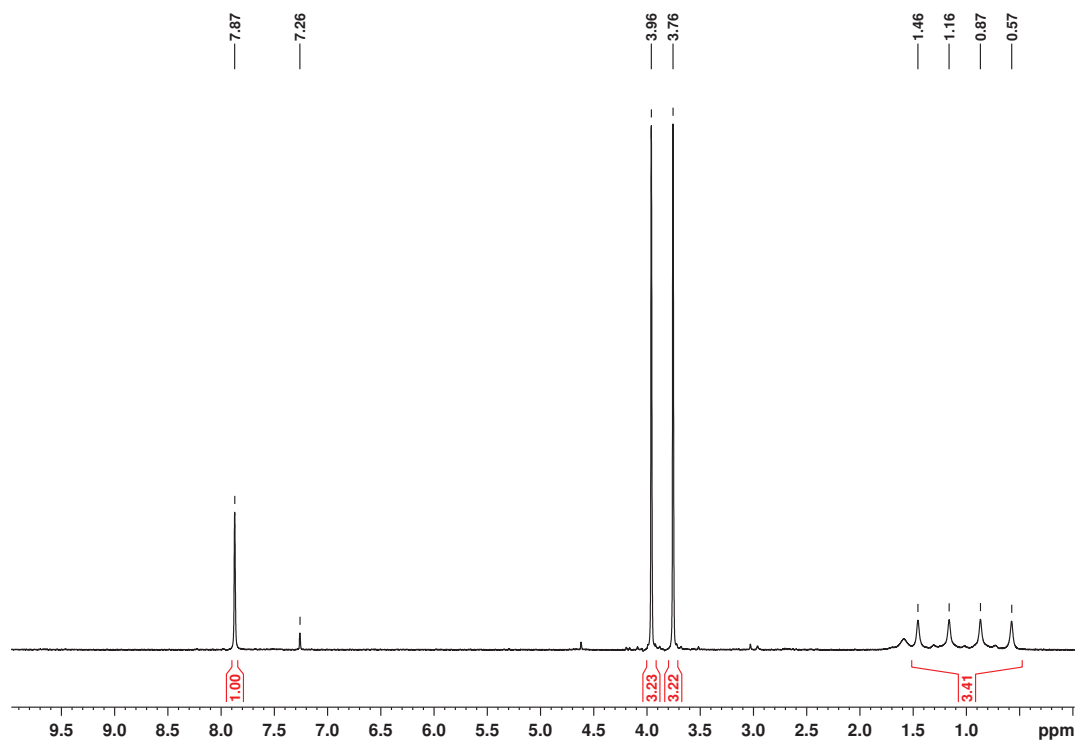


Figure 5.2 : Spectre RMN ^1H de **107** dans CDCl_3

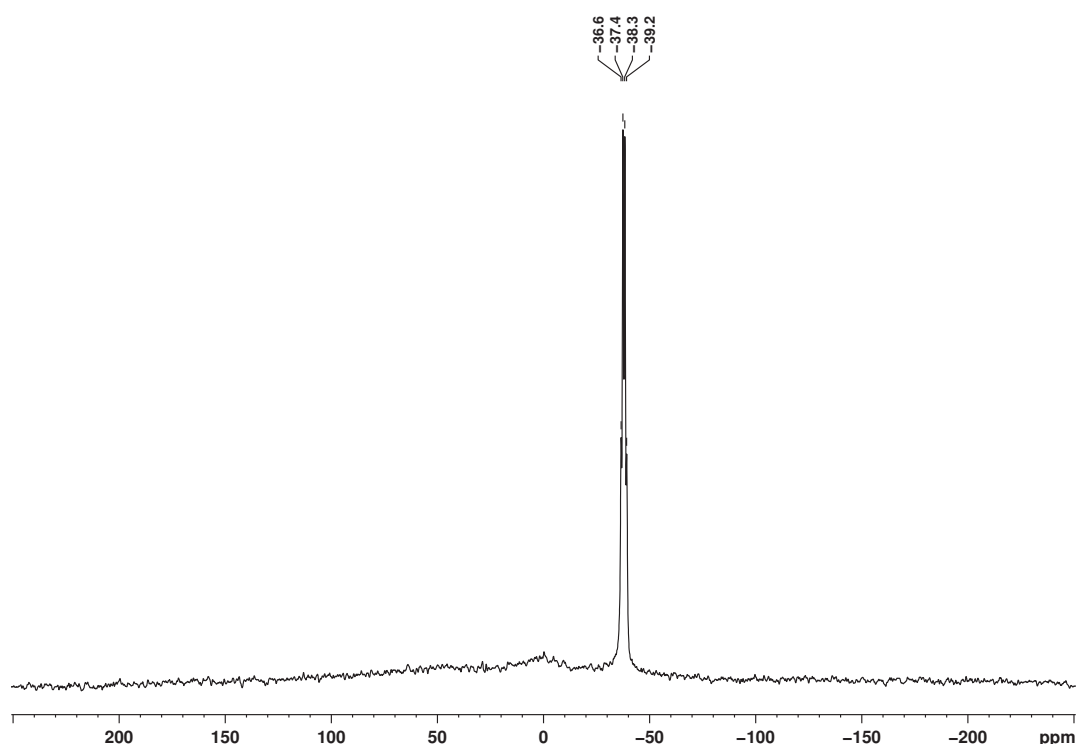
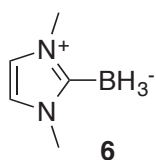


Figure 5.3 : Spectre RMN ^{11}B de **107** dans CDCl_3

1,3-diméthylimidazol-2-ylidène borane^[3]



Une solution de KHMDS (9,97 g, 50 mmol) dans le THF (50 mL) est lentement ajoutée (pendant 1 h) sous argon avec une canule à une suspension d'iodure de 1,3-diméthylimidazolium (11,20 g, 50 mmol) dans le THF (100 mL) à -78°C . Le mélange réactionnel est agité -78°C pendant 1 h. $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ en solution dans le THF (25 mL, 2M) est ajouté à -78°C . Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à -78°C et laissé remonter à température ambiante. Les solvants sont évaporés sous pression réduite pour donner un solide blanc mis en suspension dans l'acétate d'éthyle. Après filtration le solide est lavé avec 3x50 mL supplémentaire d'acétate d'éthyle, le filtrat est ensuite évaporé sous pression réduite. Le solide obtenu est lavé au pentane pour donner une poudre blanche, 4,78 g, 87 % de rendement.

^1H RMN (300MHz, CDCl_3) : 6,79 (s, 2H), 3,73 (s, 2H), 1,00 (q, 3H).

^{11}B RMN (96,3 MHz, CDCl_3) : -37,5 (q).

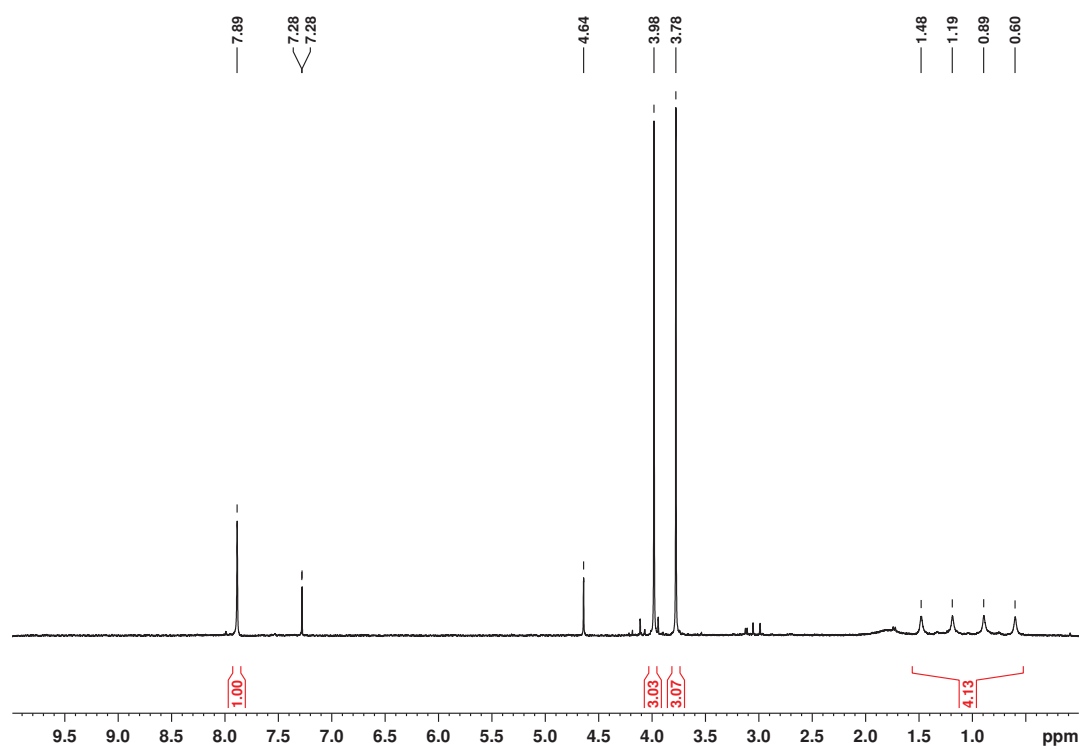


Figure 5.4 : Spectre RMN ^1H de **6** dans CDCl_3

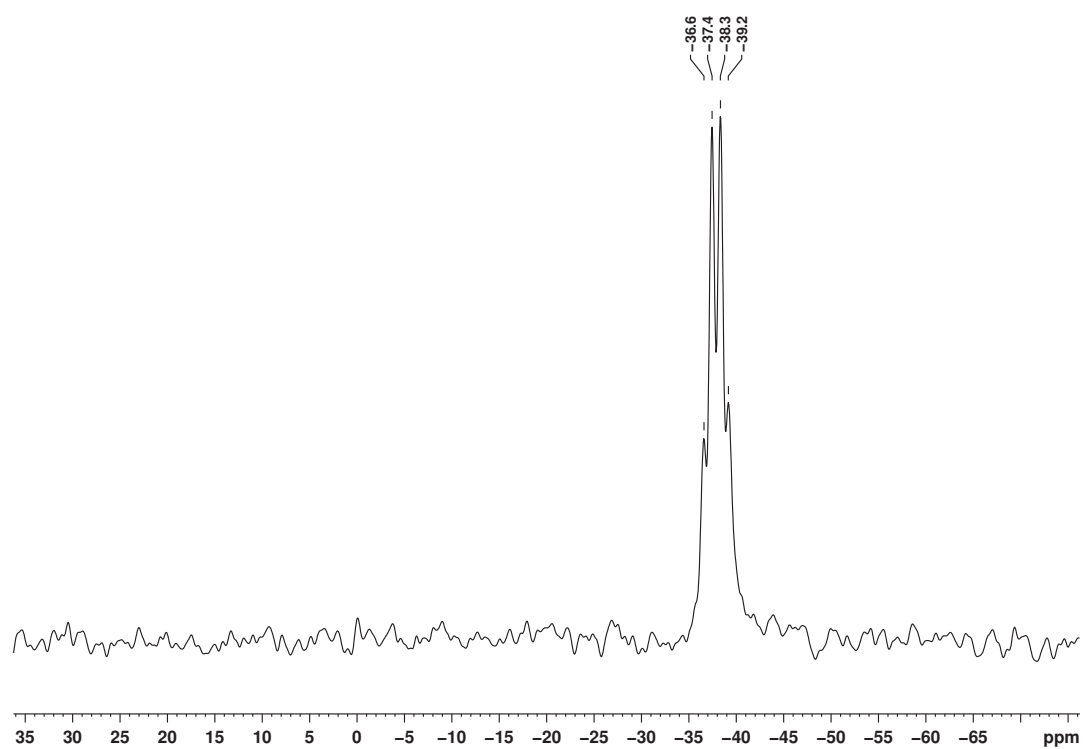
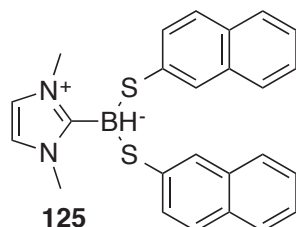


Figure 5.5 : Spectre RMN ^{11}B de **6** dans CDCl_3

5.2.3. Synthèses de produits et modes opératoires du chapitre 3 :

5.2.3.1. Fonctionnalisation du NHC-borane

1,3-diméthylimidazol-2-ylidène bis(naphtalène-2-ylthio) borane^[4]



Le 1,3-bisméthylimidazol-2-ylidène borane (0,220 g, 2mmol) et le disulfure de dinaphtyle (1.275 g, 4 mmol) sont placés dans un schlenk. Sont ajoutés 8 mL de toluène fraîchement dégazé, la solution est agitée pendant 30 min sous irradiation UV. Après évaporation du solvant le produit brut est chromatographié sur silice avec un mélange cyclohexane : dichlorométhane 1 : 1 comme éluant pour donner un solide blanc 0,082 g, 87 % de rendement.

¹H RMN (300MHz, CDCl₃) : 7,82 (br s, 2H, arom.), 7,72 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H, arom.), 7,60–7,62 (m, 4H, arom.), 7,55 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, arom.), 7,33-7,38 (m, 4H, arom.), 6,76 (s, 2H, HC=N), 3,85 (s, 6H, Me).

¹¹B RMN (96,3 MHz, CDCl₃) : -12 ppm (d, *J* = 112 Hz)

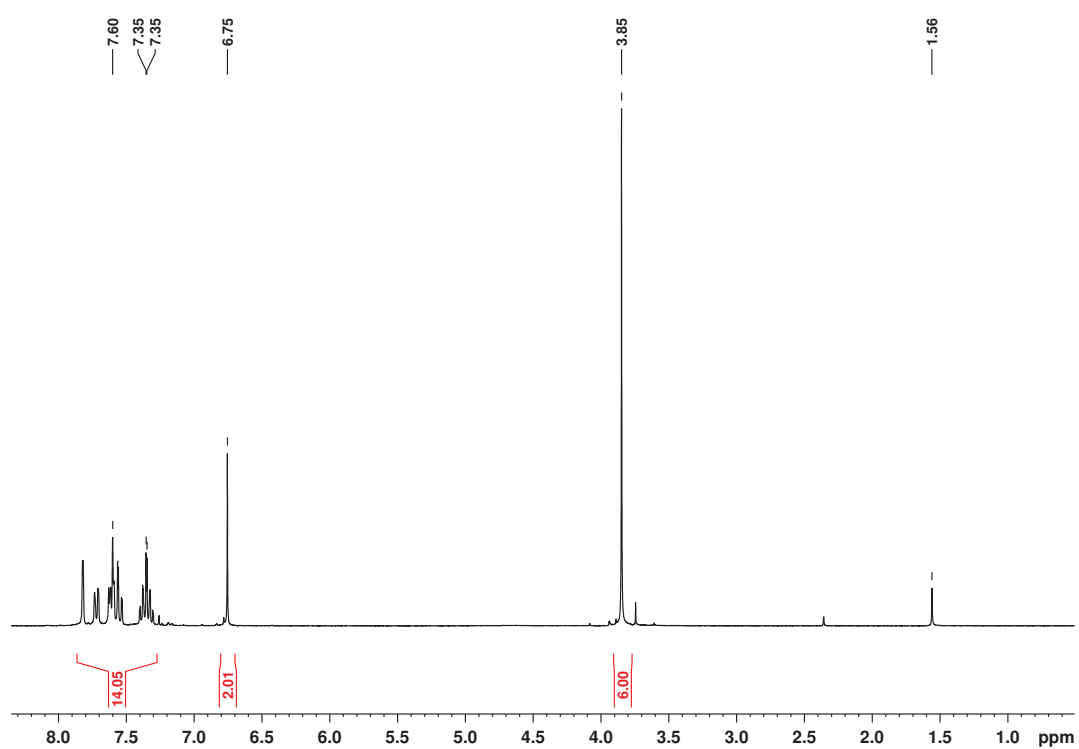


Figure 5.6 : Spectre RMN ^1H de **125** dans CDCl_3

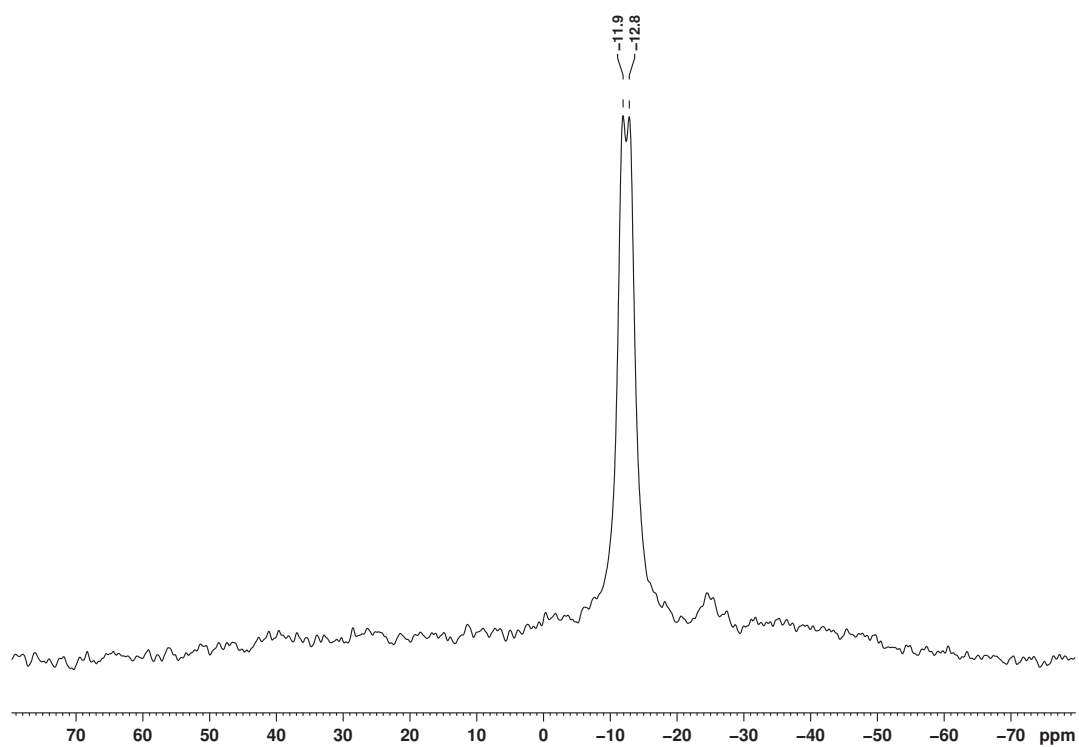


Figure 5.7 : Spectre RMN ^{11}B de **125** dans CDCl_3

5.2.3.2. Synthèse de NP-M en milieu biphasique adaptée de Boualleg et al.^[5]

Une solution de HAuCl_4 (49 mg, 0,14 mmol) dans l'eau (5 mL) est ajoutée à une solution de TOAB (368 mg, 0,68 mmol) dans le toluène (15 mL). Le mélange biphasique est agité vigoureusement jusqu'à transfert du tétrachloroaurate dans la phase organique. 10 équivalents de *n*-octylsilane (200 mg, 1,4 mmol) sont ajoutés au mélange réactionnel puis 5 mL d'une solution réductrice contenant le NHC-borane dans l'eau (**107**, 0,28 mmol) ou le toluène (**6** ou **125**, 0,28 mmol). Le mélange réactionnel orange devient violet en même temps qu'un dégagement gazeux est observé.

5.2.3.3. Synthèse de NP-M en milieu monophasique organique.

Synthèse de NP-Au

Une solution de NHC-borane **125** (128,2 mg, 0,3 mmol) dans l'acétonitrile (3 mL) est ajoutée goutte à goutte sous argon à une solution d'acétate d'or III (37,4 mg, 0,1 mmol) dans l'acétonitrile (3 mL). Le mélange réactionnel est agité sous argon pendant 16 h, la solution devient violette avec un léger dépôt métallique. Après dilution d'une goutte de la solution dans 1 mL de THF et dépôt sur une grille de microscopie l'échantillon peut être observé par HRTEM.

Synthèse de NP-Ag

A l'abri de la lumière, une solution de NHC-borane **125** (42,7 mg, 0,1 mmol) dans l'acétonitrile (3 mL) est ajoutée goutte à goutte sous argon à une solution d'acétate d'argent (16,7 mg, 0,1 mmol) dans l'acétonitrile (3 mL). Le mélange réactionnel est agité à l'abri de la lumière sous argon pendant 1 h et devient légèrement violet. Après dilution d'une goutte de la solution dans 1 mL de THF et dépôt sur une grille de microscopie l'échantillon peut-être observé par HRTEM.

Synthèse de NP-M dans un mélange d'acrylates et photopolymérisation de la matrice

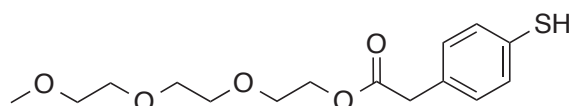
La procédure type pour la synthèse de NP-M dans des acrylates et la polymérisation de la matrice consiste à suspendre dans un vial le sel métallique, AgOAc (4 mg, $2,4 \cdot 10^{-2}$ mmol) ou Au(OAc)_3 (8,9 mg, $2,4 \cdot 10^{-2}$ mmol), dans le TMPTA (1 g) ou le mélange d'acrylates (MMA/TMPTA) par ultra sonification pendant 5 min. Le NHC-borane **125** (10 mg, $2,4 \cdot 10^{-2}$ mmol) est ensuite ajouté à la suspension. Le milieu incolore se teinte rapidement après ajout du NHC-borane en jaune très foncé pour l'argent et violet pour l'or traduisant la formation

des NP-M. Le vial est ensuite irradié sous lumière UV pendant 5 min pour déclencher la polymérisation et former la matrice.

5.2.4. Synthèses et modes opératoires du chapitre 4

5.2.4.1. Synthèses des réactifs

2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthyl 2-(4-mercaptophényl)acétate



Dans une boîte à gants, l'acide 4-mercaptophénylacétique (0,492 g, 2,92 mmol) est introduit dans un ballon bicol équipé d'une vanne et d'un condenseur. En dehors de la boîte à gants le triéthylène glycol monométhyle éther (0,502 g, 3,0 mmol) est ajouté. La suspension chauffée à 130 °C devient une solution est agitée pendant 2 h sous argon. Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est dilué dans le dichlorométhane est séché sur MgSO_4 . Après filtration et évaporation des solvants les produits on obtient une huile jaune, 0,914 g, 99 % de rendement.

^1H RMN (CDCl_3 , 300MHz) : 3,40 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3,45 (s, 1H, -SH), 3,66 (m, 14H, CH_2), 7,17 (d, $J = 6$ Hz, 2H, $m\text{-CH}$ arom.), 7,25 (d, $J = 6$ Hz, 2H, $o\text{-CH}$ arom.)

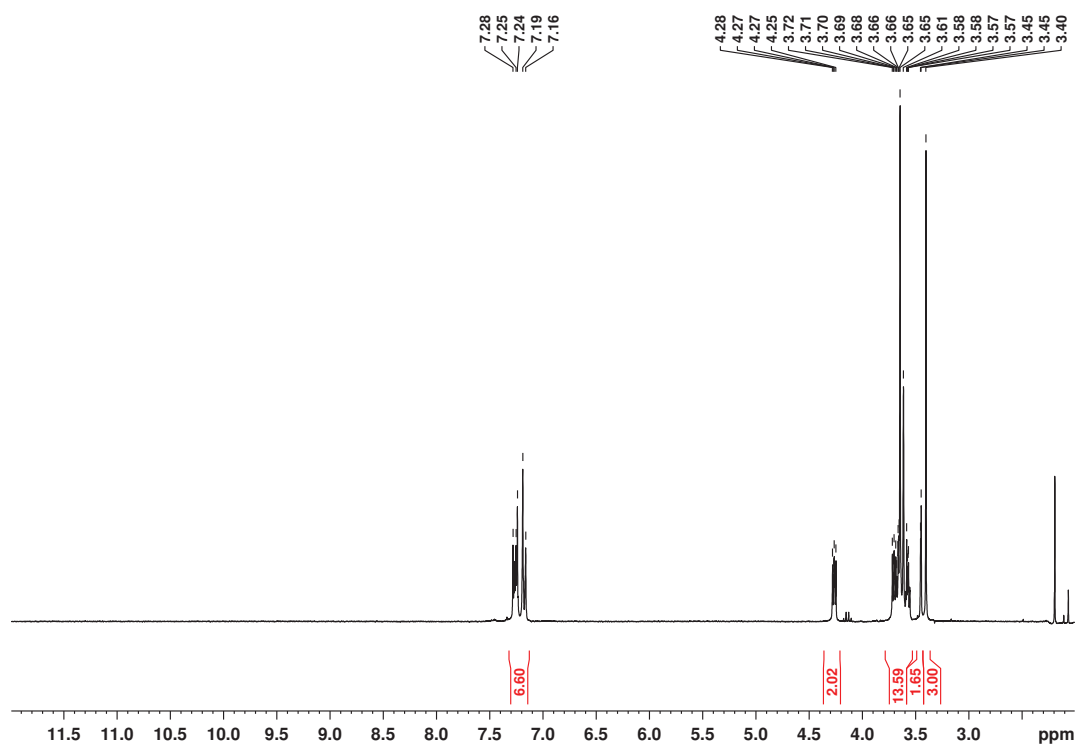
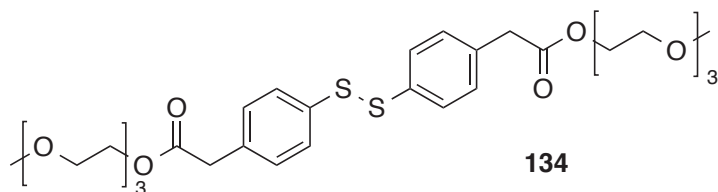


Figure 5.8 : Spectre RMN ^1H de l'estérification de l'acide 4-mercaptophényle acétique

bis(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthyl)2,2'-(disulfanediy)bis(4,1-phenylene))diacétate



Dans un bicol, connecté à un piège contenant de l'eau de Javel, contenant du 2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthyl 2-(4-mercaptophényl)acétate (0,914 g, 2,91 mmol) est ajouté du DMSO (0,233 g, 2,99 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant 16 h.

Les solvants sont évaporés sous pression réduite pour donner une huile reprise dans le chloroforme (3 mL), un précipité blanc apparaît, isolé par filtration et lavé avec du pentane pour donner après séchage un solide cireux, 0,820 mg, 90 % de rendement.

^1H RMN (DMSO- d_6 , 300MHz) : 3,41 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3,66 (m, 28H, CH_2), 7,24 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, $m\text{-CH}$ arom.), 7,45 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, $o\text{-CH}$ arom.).

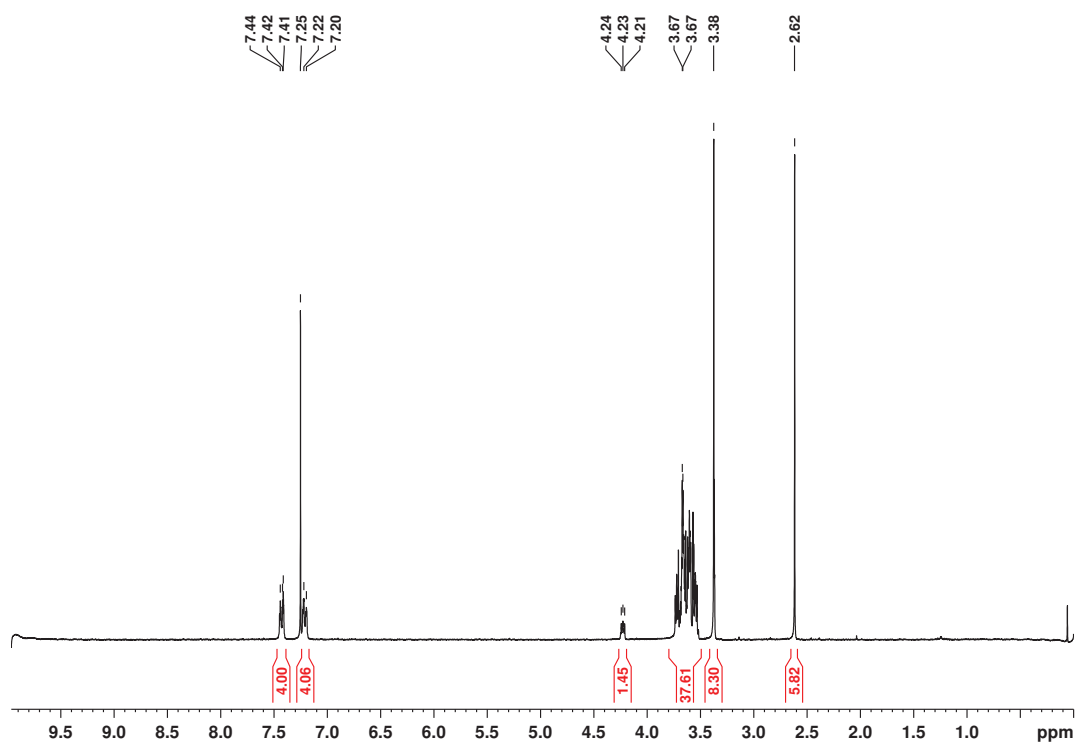
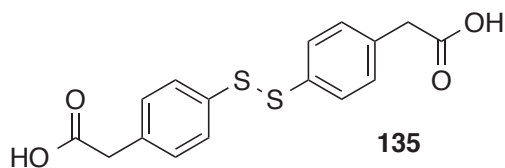


Figure 5.9 : Spectre RMN ^1H de **134** dans CDCl_3

Acide 2,2'-(disulfanediy)bis(4,1-phenylène)) diacétique



Dans une boîte à gants l'acide 4-mercaptophényle acétique (1,68 g, 10 mmol) est introduit dans un ballon tricol équipé de deux vannes et un septum. Après avoir connecté le ballon à un piège contenant de l'eau de Javel et balayé avec de l'argon du DMSO (6,2 g, 80 mmol) est ajouté. Après agitation pendant 16 h à température ambiante les solvants sont évaporés sous pression réduite pour donner une huile jaune. Cette huile est diluée dans le dichlorométhane (20 mL) l'ajout d'eau (40 mL) sous forte agitation précipite le produit. Après lavage à l'eau et séchage on obtient une poudre blanche, 1,41 g, 85 % de rendement.

^1H RMN (DMSO- d_6 , 300MHz) : 3,56 (s, 4H, Ar-CH₂-COOH), 7,27 (d, J = 8,2 Hz, 4H, *m*-CH arom.), 7,47 (d, J = 8,2 Hz, 4H, *o*-CH arom.).

^{13}C RMN (DMSO- d_6 , 75 MHz) : 127,5 (CH arom.), 130,6 (CH arom.), 134,0 (C_q arom.), 134,8 (C_q arom.), 172,5 (COOH).

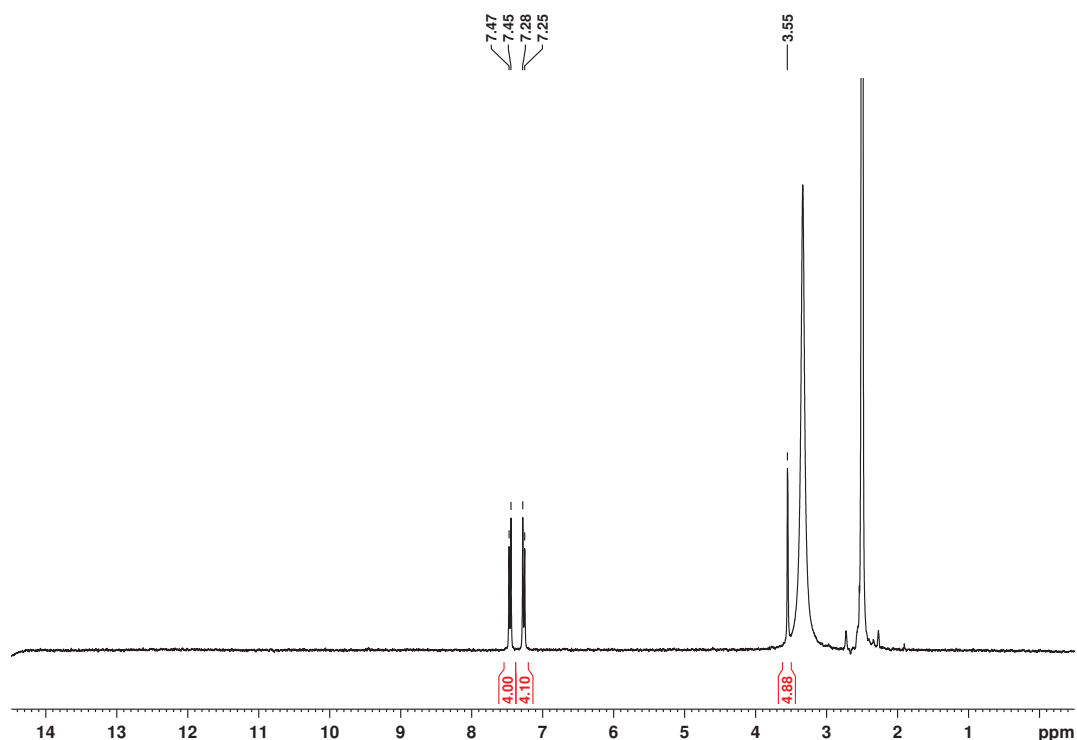


Figure 5.10 : Spectre RMN ^1H de **135** dans DMSO- D_6

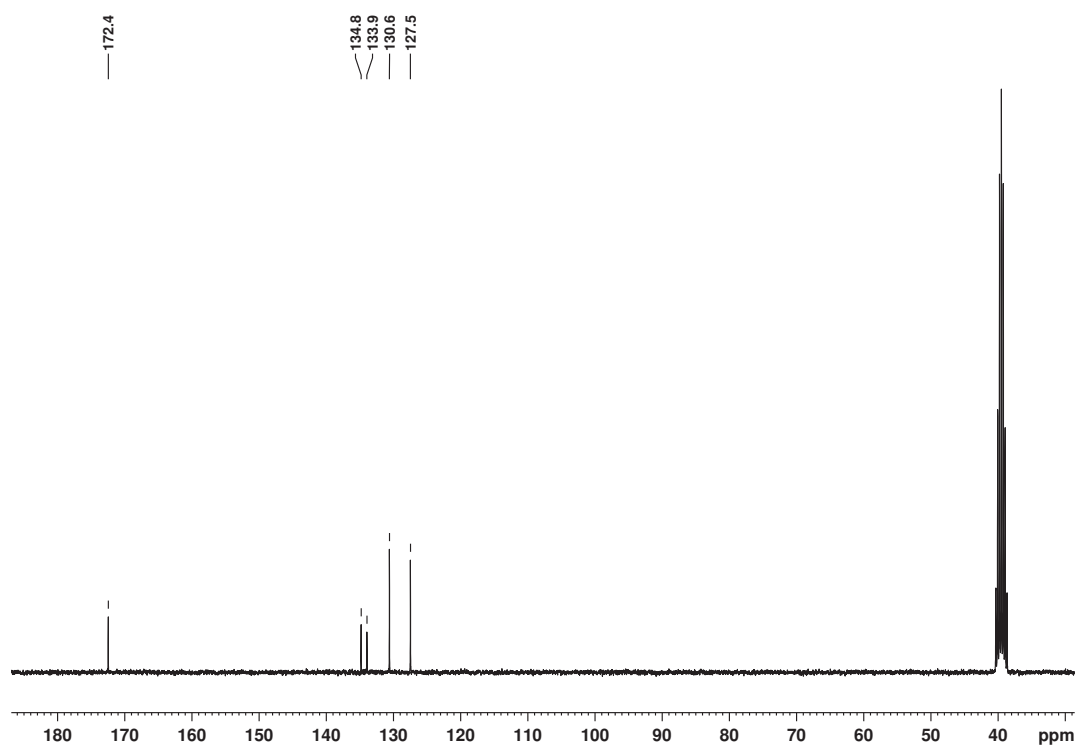


Figure 5.11 : Spectre RMN ^{13}C de **135** dans DMSO-d_6

5.2.4.2. Mode opératoire pour la photopolymérisation de monomère en émulsion

Toutes les polymérisations en émulsion ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon dans un réacteur à double enveloppe de 250 mL. Le milieu est agité à l'aide d'une pale d'agitation en forme d'ancre actionnée par un bloc d'agitation mécanique réglé à 350 tr min⁻¹. Les prélèvements sont effectués à l'aide d'un puisard en pied de réacteur. Le temps t₀ correspond à l'allumage de la source d'irradiation.

Avant optimisation des paramètres d'irradiation.

Avec le système amorceur organosoluble **A** :

Une solution d'acridine orange dans le MMA est préparée dans une fiole jaugée de 25 mL à l'abri de la lumière. Dans un flacon recouvert de papier aluminium, le NHC-borane et le disulfure sont dissout dans environ 20 g de MMA est ajoutée à cette solution 1 mL de la solution d'acridine orange, la masse est ensuite ajustée à 25 g par ajout de MMA. Une solution de SDS dans 100 g d'eau ultra pure est préparée dans un flacon séparé. Les deux solutions sont ensuite transférées dans le réacteur recouvert de papier aluminium pour l'isoler de l'éclairage extérieur pendant le dégazage du milieu réactionnel par barbotage d'argon 30 min. Après dégazage, le papier aluminium est retiré du réacteur la LED 24W est placée sur le coté du réacteur et allumée.

Avec les systèmes amorceurs hydrosolubles **B** et **C**

Une solution d'acridine orange dans le MMA est préparée dans une fiole jaugée de 25 mL à l'abri de la lumière. 1 mL de cette solution est dilué à l'abri de la lumière dans environ 20 g de MMA puis la masse est ajustée à 25 g par ajout de MMA. Le SDS, NHC-borane, le disulfure et le cas échéant la base sont pesés dans un flacon puis 100 g d'eau ultra pure sont ajoutés. Les deux solutions sont ensuite transférées dans le réacteur isolé de l'éclairage extérieur avec du papier aluminium. Le mélange réactionnel est agité et dégazé pendant 30 min par barbotage d'argon. Après dégazage le papier aluminium qui recouvre le réacteur est enlevé la LED 24W est placée sur le coté du réacteur et allumée.

Après optimisation des paramètres d'irradiation

Afin d'améliorer l'irradiation du système différentes guirlandes de LED ont été fixées sur les parois du réacteur. Celles-ci sont maintenues sur le réacteur à l'aide de ruban adhésif opaque qui recouvre l'ensemble du réacteur ce qui permet une meilleure isolation de l'éclairage extérieur (Figure 5.12).



Figure 5.12 : Réacteur de polymérisation en émulsion à double enveloppe équipé d'une guirlande de LED

Mode opératoire pour la polymérisation en émulsion du MMA ou du styrène.

Une solution d'acridine orange dans le monomère est préparée dans une fiole jaugée de 25 mL. 1 mL de cette solution est dilué dans environ 10 g de monomère puis la masse de monomère est ajustée selon le taux de solide visé (par exemple 25 g pour un taux de solide final de 20 %). Cette solution est ensuite dégazée 5 min par barbotage d'argon avant transfert dans le réacteur avec une canule. La phase continue est préparée en dissolvant le SDS, le NHC-borane, le disulfure et le cas échéant la base dans 100 g d'eau ultra pure. Cette solution est agitée et dégazée 45 min avant transfert dans le réacteur avec une canule. Le mélange réactionnel est agité, le dispositif d'éclairage allumé et le prélèvement t0 effectué.

5.3. Références bibliographiques :

- [1] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [2] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nat. Methods* **2012**, *9*, 671–675.
- [3] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3002–3005.
- [4] X. Pan, A.-L. Vallet, S. Schweizer, K. Dahbi, B. Delpech, N. Blanchard, B. Graff, S. J. Geib, D. P. Curran, J. Lalevée, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10484–10491.
- [5] M. Boualleg, K. Guillois, B. Istria, L. Burel, L. Veyre, J.-M. Basset, C. Thieuleux, V. Caps, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5361.

Résumé

Utilisation de NHC-boranes pour la synthèse de nanoparticules et l'amorçage de photopolymérisation en émulsion.

La première synthèse d'un carbène N-hétérocyclique borane (NHC-borane) stable a été réalisée en 1993. Pourtant la découverte de leur vaste potentiel en chimie n'a réellement débuté qu'à partir de 2007. Les domaines d'application de ces composés du bore, stables et facile d'accès, s'étendent de la synthèse d'organique (réduction d'imine, hydroboration de liaisons multiples, médiateurs radicalaires) à la chimie organométallique (couplage de Suzuki-Miyaura) en passant par la chimie des polymères (amorceurs ou co-amorceurs de photopolymérisation).

L'objectif de ce projet aura été d'étendre l'application des NHC-boranes dans deux différents systèmes de photopolymérisation. Le premier système étudié a permis l'obtention de matériaux acrylates contenant des nanoparticules métalliques à partir d'un seul composé dans un processus monotope. Le second système visait l'amorçage de réactions de polymérisation en émulsion sous irradiation visible.

Nous avons utilisé le pouvoir réducteur des NHC-boranes pour former des nanoparticules d'or ou d'argent directement dans des monomères acrylates. Puis, la formation par le NHC-borane de la matrice polymère contenant les nanoparticules est déclenchée par une irradiation UV. L'analyse par HRTEM a mis en évidence des petites nanoparticules (ca. 10 nm) emprisonnées dans la matrice. Cette méthode présente une approche encore plus directe pour obtenir ce type de matériau plutôt que les procédés multi-étapes déjà existants.

Le second système étudié utilise pour la première fois un NHC-borane comme co-amorceur de la polymérisation du styrène ou du méthacrylate de méthyle en émulsion sous irradiation visible. Il en résulte des latex stables, composés de particules de tailles moyennes contrôlées formés à partir de quantités de tensioactifs inférieures à celles utilisées dans des systèmes photoamorcés déjà décrits. Ces systèmes amorcés par une irradiation visibles pourraient être intéressants pour réduire les coûts énergétiques des synthèses et éviter la dégradation de composés thermo- ou UV- fragiles.

Mots-clés : NHC-borane, nanoparticules métalliques, photopolymérisation, polymérisation en émulsion, réactions radicalaires.

Uses of NHC-boranes for nanoparticles synthesis and initiation of emulsion photopolymerization

Despite the first synthesis of stable N-heterocyclic carbene (NHC)-boranes occurring as early as 1993, the widespread exploration of their potential in chemistry truly began only in 2007. The versatility of these stable and easily accessible boron compounds has led to their application in organic reactions (imine reduction, multiple bond hydroboration, radical reductions), organometallic reactions (Suzuki-Miyaura cross coupling) and polymerization (initiation or co-initiation of polymerization).

The aim of my project was to extend the applicability of NHC-boranes to two different photopolymerization systems. The first aimed to synthesize polymer matrices containing metal nanoparticles in a one pot, one reactant process. The second aimed to perform emulsion polymerizations initiated by visible light.

In the first system, the reductive capacity of NHC-boranes was used to generate gold or silver nanoparticles directly in acrylate monomers. Then, the initiating ability of NHC-boranes was triggered by UV light to form the polymer matrix containing embedded nanoparticles. Characterization by HRTEM showed small nanoparticles (ca. 10 nm) successfully contained within the matrix. This method represents a more straightforward approach than obtaining such materials through the multistep processes already reported in literature.

In the second system, NHC-boranes were employed for the first time as co-initiators in visible light initiated emulsion polymerization styrene and methyl methacrylate. Stable latexes were generated with controllable particle sizes at lower surfactant concentrations than those used in related light-initiated systems. Such visible light-triggered initiation systems are interesting for reducing energy consumption and avoiding degradation of heat- or UV-sensitive materials.

Keywords: NHC-borane, metal nanoparticles, photopolymerization, emulsion polymerization, radical chemistry.
